ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

105. BAND, 3./4. HEFT

MIT 15 FIGUREN IM TEXT UND 3 TAFELN

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 3. Juli 1923

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Über das Verhalten der Cadmiumamalgame in Beziehung zum Westonschen Normalelement.

Von

Alfred Schulze.

(Mit 7 Figuren und 2 Tafeln.)

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 14. 3. 23.)

Das Verhalten der Cadmiumamalgame, besonders in den Westonschen Normalelementen, hat bisher schon häufig zu Diskussionen Anlass gegeben. Herr Cohen[1]) vertritt den Standpunkt, dass das internationale Westonsche Normalelement „bei gewöhnlicher Temperatur" ein metastabiles Element ist und sich spontan in den stabilen Zustand umwandeln kann. Er stützt sich hierbei hauptsächlich auf die Untersuchungen von H. C. Bijl[2]) über das Zustandsdiagramm der Cadmiumamalgame.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich am besten an Hand der Fig. 1 übersehen[3]), die den Schmelzvorgang der Amalgame, soweit sie uns hier interessieren, darstellt. Aus der Figur ergibt sich, dass, falls man z. B. ein homogen flüssiges Amalgam mit 12·5 Gewichtsprozent Cadmium, dessen Cadmiumgehalt bei 65° durch A angegeben wird, abkühlt, dieses Amalgam bei etwa 60° in ein heterogenes System (flüssig-fest) sich umzuwandeln beginnt. Die Zusammensetzung dieses Zweiphasensystems wird durch die Punkte B und C angegeben. Kühlt

[1]) Ann. d. Physik **2**, 863 (1900); Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 621 (1900); E. Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 285 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

[3]) Fig. 1 ist bereits auf Grund meiner neuen, zum Teil von Bijl stark abweichenden Ergebnisse gezeichnet; die letzteren entsprechen der dünn gezeichneten Kurve.

man das Amalgam weiter ab, so wird bei der Temperatur, die dem Punkte E entspricht (für ein 12·5 $^0/_0$iges Amalgam 12·1° nach Bijl) die letzte Spur des flüssigen Amalgams, dessen Zusammensetzung durch D angegeben wird, verschwinden. Der feste Bestandteil, der hiermit im Gleichgewicht steht, hat dann eine Zusammensetzung, die durch E gekennzeichnet wird. Bei weiterer Abkühlung unter die Temperatur, die dem Punkte E entspricht, ist nur noch das Gebiet der homogenen festen Mischung vorhanden. Hiernach liegt für ein 14·3 Gewichtsprozente Cadmium enthaltendes Amalgam der Verzweigungspunkt, d. h. der Punkt, bei dem das feste Amalgam zu schmelzen beginnt und somit in das Zweiphasensystem übergeht, bei 23° und für ein 12·5 $^0/_0$iges Amalgam bei 12·1°.

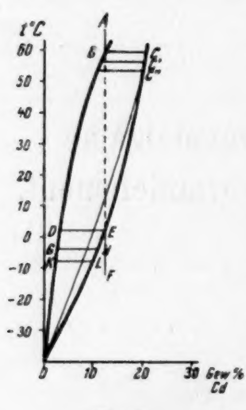


Fig. 1.

Unterhalb dieser Temperatur kann nun nach Ansicht von Herrn Cohen das Amalgam zwei Zustände, den stabilen und den metastabilen besitzen. Der unterhalb des Verzweigungspunktes metastabile Zustand bildet dann die stetige Fortsetzung des oberhalb dieser Temperatur stabilen Zustandes und kann sich in den unterhalb dieser Temperatur stabilen Zustand umwandeln. Dieser metastabile Zustand besitzt ebenfalls ein Zweiphasensystem, während in dem unterhalb des Verzweigungspunktes stabilen Zustand nur eine einzige (feste) Phase vorhanden ist. Solange beide Phasen nebeneinander bestehen, ist die Zusammensetzung des flüssigen Teils (wie bei einer gesättigten Lösung) unabhängig von dem Mengenverhältnis zwischen festem und flüssigem Amalgam.

Herr Cohen will also damit sagen, dass bei E das Amalgam von dem heterogenen Zustand in den homogenen übergeht, falls das innere Gleichgewicht in der festen Phase sich bei jeder Temperatur sofort einstellt. Diese Behauptung ist zweifelsohne richtig, „tatsächlich aber", so fährt Herr Cohen fort, „verläuft der Vorgang anders, und zwar infolge der eintretenden Verzögerung im Erreichen der inneren Gleichgewichte (bzw. infolge des gänzlichen Ausbleibens des Gleichgewichts). Die erste Menge festen Amalgams, dessen Zusammensetzung C angibt, wird beim weiteren Abkühlen von einem Amalgam umhüllt werden, dessen Konzentration C' entspricht, später von einem solchen, dessen Konzentration C'' angibt, während die Amalgame C und C' ihre Zusammensetzung nur wenig oder auch gar nicht ändern.

Ist man angelangt bei der Temperatur, der DE entspricht, wo also die Gesamtkonzentration E ist, so ist noch eine grössere Menge des flüssigen Amalgams vorhanden, dessen Konzentration D entspricht, eine Menge, die unendlich gering sein müsste, falls das innere Gleichgewicht bei jeder Temperatur sofort erreicht würde. Ferner ist noch vorhanden eine sehr geringe Menge des festen Amalgams, dessen Konzentration E angibt (z. B. die zuletzt gebildete Menge), welche die Reihe fester Amalgame umhüllt, deren Zusammensetzung von den Punkten zwischen C und E angegeben wird.

Nun wird aber die elektromotorische Kraft des vorhandenen Amalgams bestimmt von dem flüssigen Teil (Zusammensetzung D) und eventuell von dem festen (Konzentration E); da letzteres aber mit ersterem sich im Gleichgewicht befindet, ist auch das elektrische Potential des flüssigen und des festen Teiles das nämliche. Da die Menge des flüssigen Amalgams (D) nicht unendlich gering ist, wird eine neue Temperaturabnahme dazu führen, dass neue Amalgame (G—H), (K—L) usw. auftreten, im allgemeinen die nämlichen Amalgame, die im stabilen Zustande sich bei jenen tieferen Temperaturen aus einem 8 gewichtsprozentigen Amalgam bilden würden. Bei diesen Temperaturen ist dementsprechend die elektromotorische Kraft des vorhandenen 12·5 gewichtsprozentigen Amalgams der des 8 gewichtsprozentigen gleich."

Was zunächst diese Theorie der Zonenbildung Cohens anbetrifft, so ist bekannt[1]), dass es auf den ersten Blick allerdings nicht sehr wahrscheinlich erscheint, dass sich während der Abkühlung in jedem Augenblick ein sofortiges Einstellen des Gleichgewichts zwischen Mischkristall und Schmelze realisiert findet, „weil behufs Herstellung des Gleichgewichts sich die ausgeschiedenen Mischkristalle ja immer wieder verflüssigen und in anderer Zusammensetzung wieder ausfallen müssen. Die Erfahrung lehrt aber, dass dies besonders bei hohen Temperaturen tatsächlich sehr nahe zutrifft".

Meine Versuche zeigen, dass dies Verhalten auch für das im Westonelement benutzte Amalgam äusserst nahe zutrifft, womit natürlich die Einwände des Herrn Cohen gegen dieses Element als gänzlich gegenstandslos erwiesen sind.

Wie ausserdem bereits die Herren W. Jaeger und H. v. Steinwehr[2]) in ihrer Arbeit: „Über die angebliche Unbrauchbarkeit des Westonschen Normalelements" gezeigt haben, stehen mit der Ansicht

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 8. bis 10. Aufl. 1921, S. 705.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 319 (1921).

Herrn Cohens von der Metastabilität der Cadmiumamalgame die Beobachtungen in Widerspruch, die 1901 Herr W. Jaeger[1]) mit Elementen angestellt hat, die 14·3 %iges Amalgam enthalten. Von 34 Elementen, die zum Teil auf — 16° abgekühlt wurden, war etwa die Hälfte bei 0° nahe normal, d. h. ihre elektromotorische Kraft bei 0° unterschied sich nicht mehr als zwei Zehntausendstel von dem durch die Formel angegebenen Wert. Die anderen Elemente zeigten Abweichungen ansteigend bis über zwei Millivolt, wie bereits damals zum Ausdruck gebracht war, so dass von zwei bestimmten Zuständen, einem stabilen und einem metastabilen, hier nicht die Rede sein kann. Im übrigen zeigten die wieder erwärmten Elemente bei etwa 10 bis 12° Werte der elektromotorischen Kraft, die mit den Formelwerten übereinstimmten, was nicht der Fall sein würde, wenn bei 23° ein Verzweigungspunkt vorhanden wäre.

Ausserdem haben die umfangreichen Untersuchungen der Reichsanstalt an einer grossen Anzahl von Elementen gezeigt[2]), dass unterhalb des angeblichen Umwandlungspunktes des 12·5 %igen Amalgams bei 12·1° bei keinem der Elemente, von denen 60 bis 0° herunter abgekühlt wurden, Abweichungen beobachtet worden sind.

Um hier nun eine endgültige Entscheidung zu treffen, wurde das Zustandsdiagramm für die hier in Betracht kommenden Amalgame (d. h. für die 8 bis 15 Gewichtsprozente Cadmium enthaltenden) nachgeprüft.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde Kahlbaumsches Cadmium verwendet, und reinstes Quecksilber, das nach gründlicher Reinigung noch mehrere Male nach der Hulettschen[3]) Methode im Vakuum destilliert war. Die Amalgame wurden in der Weise hergestellt, dass eine gewisse Menge Quecksilber abgewogen und hiernach die für eine bestimmte Konzentration berechnete Menge Cadmium hinzugefügt und mit dem Quecksilber zusammengeschmolzen wurde.

I. Die Liquiduskurve.

Zunächst wurde die Liquiduskurve, die den Beginn der Erstarrung der Amalgame darstellt (siehe in Fig. 1 die Kurve *BD*) nachgeprüft; und zwar geschah dies auf thermischem Wege. — Bei fünf Amalgamen verschiedener Zusammensetzung wurden die Abkühlungskurven

[1]) Ann. d. Physik **4**, 123 (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 319 (1921).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 614 (1900).

in fast derselben Weise, wie es von Bijl geschehen, aufgenommen. In dem Verlauf der Temperaturzeitkurve treten deutlich die Haltepunkte hervor, durch die die Temperaturen der beginnenden Erstarrung gekennzeichnet sind. In der Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse für die verschiedenen Amalgame zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Beobachtungen von Bijl[1]) angeführt, die aus seiner Liquiduskurve interpoliert sind. Man ersieht daraus die gute Übereinstimmung der beiden Beobachtungsreihen, die somit eine Bestätigung der von Bijl beobachteten Liquiduskurve bildet.

Tabelle 1.
Temperaturen der Anfangserstarrung.

Gewichtsprozente *Cd*	Eigene Messungen in Grad	Messungen von Bijl in Grad
8·21	38·9	39
9·33	45·4	45·5
11·66	57·4	57·5
12·60	61·6	61·5
14·85	72·3	73

Beiläufig sei hier erwähnt, dass die Erstarrungskurve auch noch durch einige Versuche über die Zusammensetzung der flüssigen Phase (im Zweiphasensystem) bestätigt wurde. Von einem 6·03 $^0/_0$ igen Amalgam wurde die flüssige Phase bei 20·0° abgegossen, nachdem das ganze System (fest — flüssig) genügend lange geschüttelt war. Eine abgewogene Menge wurde in Salpetersäure aufgelöst. *Cd* und *Hg* wurden hernach mit H_2S gefällt und die Sulfide in verdünnter Salpetersäure gekocht, wobei das *CdS* sich auflöst. Die Analysen ergaben bei 20·0° für die flüssige Phase im Mittel einen Cadmiumgehalt von 5·4 Gewichtsprozenten, während man aus der Bijlschen Kurve einen Cadmiumgehalt von 5·6 Gewichtsprozenten erhält; so wird also die Liquiduskurve noch in einem anderen Konzentrationsbereich bestätigt.

II. Die Soliduskurve.

Besonders wichtig für das elektromotorische Verhalten des Westonschen Normalelements ist die Lage der Soliduskurve, welche den Punkten entspricht, bei denen das feste Amalgam in das Zweiphasensystem (fest + flüssig) übergeht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902).

Am naheliegendsten wäre es, ebenso wie die flüssige Phase bei einer bestimmten Temperatur analysiert ist, so auch die feste Phase auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen; hierdurch wäre die Lage der Soliduskurve ohne weiteres gegeben. Dieser Weg konnte jedoch nicht eingeschlagen werden, da die Kristalle an ihrer Mutterschmelze sehr zähe festhaften und infolgedessen nie vollkommen von ihr getrennt werden können[1]).

1. Das thermische Verfahren.

Man könnte daran denken, das Ende der Erstarrung oder den Anfang des Schmelzens auf thermischem Wege zu bestimmen. Viele Versuche sind hierüber unter den verschiedensten Bedingungen angestellt worden; doch ist es nicht gelungen, auch nur einen Punkt der Soliduskurve zu bestimmen, da sowohl in den Abkühlungskurven als auch den Erhitzungskurven weder ein Haltepunkt zum Ausdruck kam, noch irgendeine Richtungsänderung zu beobachten war [dasselbe hat bereits Bijl[2]) festgestellt].

Aus diesem Grunde musste zu anderen Verfahren übergegangen werden, die im folgenden besprochen werden sollen.

2. Das dilatometrische Verfahren.

Zunächst wurde das dilatometrische Verfahren gewählt, mit Hilfe dessen Bijl die ganze Soliduskurve festgelegt hat. Diese Methode beobachtet die Volumenänderungen, welche mit einer Zustandsänderung verknüpft sind. Hierbei kann der ganze Verlauf des Vorgangs verfolgt werden und bei jeder Temperatur festgestellt werden, wann der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Aus diesem Grunde musste die dilatometrische Methode als geeignet erscheinen, zumal da man annehmen muss, dass der Übergang aus der festen Phase in das Zweiphasensystem deutlich in der Volumentemperaturkurve hervortreten wird (wie es ja auch nach den Messungen von Bijl der Fall zu sein scheint). Dieser Forscher hat von den Amalgamen mit niedrigem Cadmiumgehalt nur drei nach der Dilatometermethode untersucht. In der Tabelle 2 sind für diese Amalgame die Temperaturen des Schmelzbeginns angegeben. Unterhalb $+8^{\circ}$ liegen bei Bijl keine Messungen mehr vor.

---

[1]) Aus diesem Grunde zeigen auch die Analysen der festen Phase von Kerp, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 67 (1900) grosse Abweichungen untereinander.

[2]) Loc. cit. S. 646.

Tabelle 2.

Die Temperaturen des Schmelzbeginns nach dilalometrischen Messungen von Bijl.

Atomprozente Cd	Gewichtsprozente Cd	t^0
18·4	11·2	+ 8
22·21	13·79	+ 23·5
27·22	17·33	+ 37

Die von mir verwendeten Dilatometergefässe (hergestellt aus Jenaer Glas) hatten ein Volumen von etwa 7 bis 8 ccm, und das sich daran anschliessende Rohr hatte eine lichte Weite von 1·5 mm. Um die Dilatometer zu füllen, wurden die Amalgame erwärmt, bis sie vollkommen flüssig waren; sodann wurden sie durch einen seitlichen Ansatz, der hernach zugeschmolzen wurde, eingesogen. Über dem Amalgam befand sich als Dilatometerflüssigkeit Cumol, das mit rotem Teerfarbstoff gefärbt war und eine gute Ablesung des Meniskus an der Teilung des Kapillarrohres ermöglichte. Da die thermische Ausdehnung von Cumol über das ganze hier in Betracht kommende Temperaturgebiet völlig regelmässig verläuft[1]), so standen seiner Verwendung als Dilatometerflüssigkeit keine Bedenken entgegen. Während der Messung befanden sich die Dilatometer in einem mit Alkohol bzw. Petroleum gefüllten Dewargefäss. Bei Temperaturen unterhalb 0° wurde die Badflüssigkeit durch verdampfende flüssige Luft gekühlt[2]). In den höheren Temperaturgebieten wurde die gewünschte Temperatur durch elektrische Heizung einreguliert. Rühren der Badflüssigkeit sorgte für gleichmässige Temperaturverteilung.

Untersucht wurden vier Amalgame mit einem Cadmiumgehalt von 8·21, 9·33, 12·60 und 14·84 Gewichtsprozent. Damit die Amalgame infolge von Verzögerungserscheinungen bei tieferen Temperaturen sich nicht mehr in einem metastabilen Zustand, wie er von Herrn Cohen angenommen wird, befinden, wurden die Amalgame vor Beginn einer jeden Beobachtungsreihe bis auf etwa — 25° C. abgekühlt. Diese Temperatur liegt nach dem Bijlschen Zustandsdiagramm sehr weit von den Verzweigungspunkten obiger vier Amalgame entfernt, so dass ein metastabiler Zustand bei dieser Temperatur höchst unwahrscheinlich

---

1) G. Moeller, Zeitschr. f. Instr. **41**, 152 (1921).

2) F. Henning, Zeitschr. f. Instr. **33**, 33 (1913).

ist. Es wurde stets darauf gesehen, dass die Abkühlung ganz langsam vor sich ging, damit sich nicht etwa — wie beim Abschrecken — Zustände herausbilden, die nicht dem Gleichgewicht bei der betreffenden

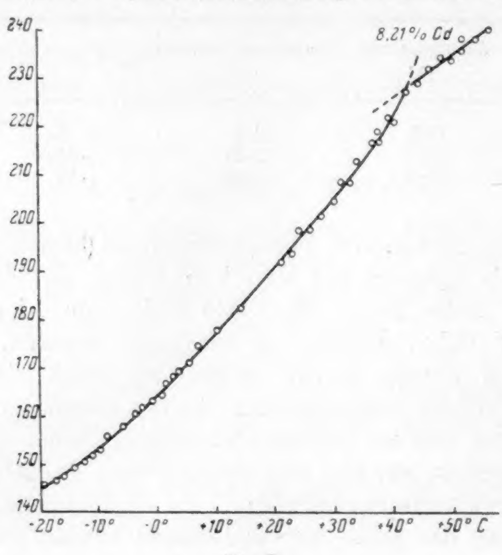


Fig. 2a.

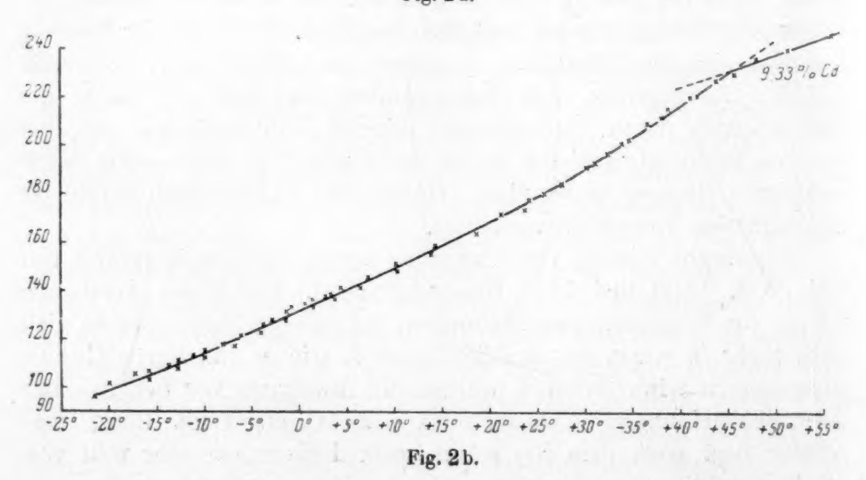


Fig. 2b.

Temperatur entsprechen. Von etwa — 22° C. an wurden die Messungen von Grad zu Grad vorgenommen. Bis das Amalgam bei der zu beobachtenden Temperatur sein endgültiges Volumen eingenommen hatte, vergingen fast durchweg $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Allgemein wurde fest-

gestellt, dass die Amalgame bei steigender Temperatur sich ausdehnten.

Das 8·21 %ige Amalgam wurde von — 20° an beobachtet. Hierbei ergab die Volumentemperaturkurve einen Verlauf, wie ihn die Fig. 2a

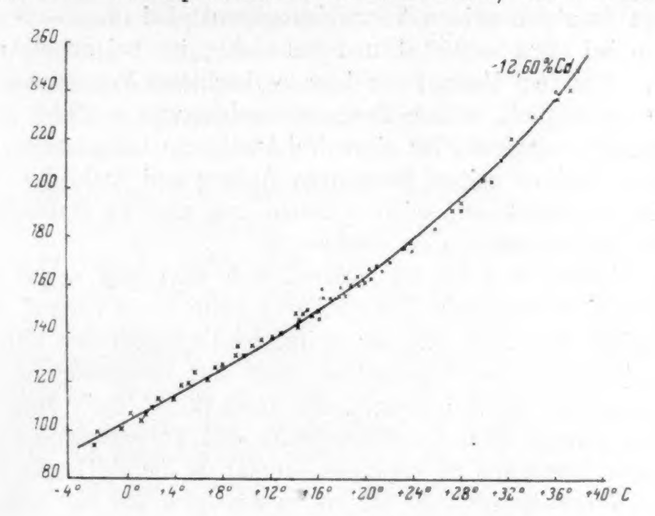


Fig. 2c.

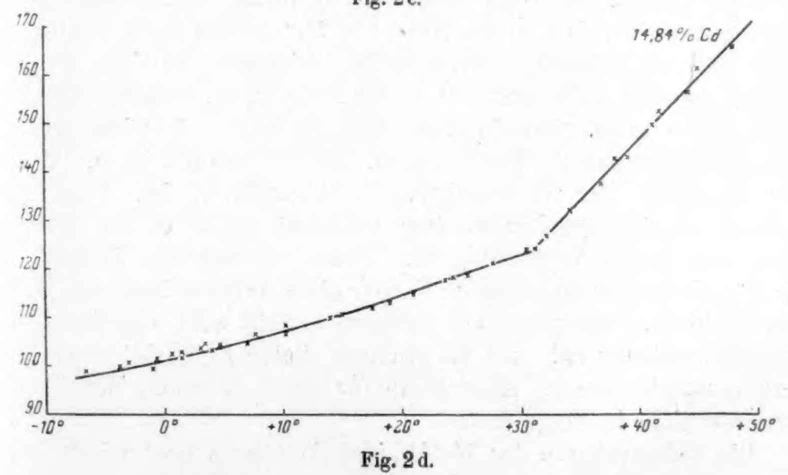


Fig. 2d.

zeigt. Erst bei etwa 40°, wo das Zweiphasensystem in die eine flüssige Phase übergeht, zeigt die Kurve einen Knick. Häufig wiederholte Messungen konnten nur immer wieder diesen Kurvenverlauf bestätigen. Derselbe Verlauf wurde auch bei dem 9·33 und 12·60 %igen

Amalgam gefunden [siehe Fig. 2b und 2c][1]). Diese Kurven, die durch sehr viele Beobachtungen festgelegt worden sind, waren stets reproduzierbar, gleichgültig ob bei steigender oder bei fallender Temperatur beobachtet wurde. Nach dem Zustandsdiagramm von Bijl müsste das 8·21%ige Amalgam seinen Verzweigungspunkt bei etwa — 5° C., das 9·33%ige bei etwa — 0·5° C. und das 12·60%ige bei ungefähr 13° C. besitzen. Aus dem Verlauf der hier beobachteten Volumenkurven ist es jedoch unmöglich, in dem Temperaturgebiet von — 22 bis + 40° C. einen Verzweigungspunkt für diese drei Amalgame herauszulesen. Bijl behauptet, dass bei seinen Messungen Anfang und Ende der Schmelzung klar hervorgetreten seien, während aus unseren Messungen nur das Ende der Schmelzung zu ersehen ist.

Das 14·84%ige Amalgam verhielt sich allerdings etwas anders. Die hierbei sich ergebende Volumenkurve hatte einen Verlauf, wie ihn Fig. 2d zeigt, und zwar trat das plötzliche Umbiegen der Kurve, wie durch mehrere Beobachtungsreihen (auch mit verschiedenen Dilatometern) bestätigt werden konnte, bei etwa 30° C. auf. Man könnte nun leicht geneigt sein, an dieser Stelle den Verzweigungspunkt des 14·84%igen Amalgams zu vermuten, zumal da die Bijlsche Soliduskurve den Verzweigungspunkt für dieses Amalgam auf die Temperatur von 26° festlegt. Bei einer näheren Betrachtung des Amalgams jedoch sieht man sofort, dass in der Nähe von 30° bereits beide Phasen, die feste und die flüssige, nebeneinander existieren, so dass der Verzweigungspunkt nicht erst bei dieser Temperatur, sondern erheblich tiefer liegen muss. Gerade dieses Beispiel zeigt, wie leicht man bei diesen Amalgamen zu Fehlschlüssen geführt werden kann. Worauf der Knick in der Volumenkurve zurückzuführen ist, kann ohne weiteres nicht angegeben werden; vielleicht deutet er das Auftreten einer chemischen Verbindung an. Dieses merkwürdige Verhalten ist für die hier zu untersuchenden Fragen ohne weiteres Interesse, da für das Westonelement erstens ein Amalgam benutzt wird, das eine andere Zusammensetzung hat, und da zweitens dieser Knick bei einer Temperatur auftritt, die im allgemeinen für die Verwendung des Normalelements nicht in Frage kommt.

Die Volumenkurve des 14·84%igen Amalgams lässt mithin ebensowenig wie die der drei oben besprochenen Amalgame auf eine bestimmte Lage des Verzweigungspunktes schliessen. Diese Beobach-

[1]) Für das 9·33%ige Amalgam liegt hiernach das Ende der Schmelzung in Übereinstimmung mit der Liquiduskurve bei etwa 46°; für das 12·60%ige Amalgam ist bis zu diesem Punkte nicht mehr beobachtet worden, da er noch oberhalb 60° liegt.

tungen stehen infolgedessen im Widerspruch mit den Messungen Bijls, der gerade auf Grund seiner Dilatometermessungen die Soliduskurve festgelegt hat. Ganz abgesehen davon, dass die Dilatometermethode nach obigem in diesem Konzentrationsgebiet zu keinem Ergebnis führt, stehen auch die Temperaturen des Schmelzbeginns, wie sie Bijl erhalten hat, mit seinen eigenen elektromotorischen Messungen in Widerspruch, wie wir später noch sehen werden.

3. Die elektrische Leitfähigkeit der Amalgame.

Eine andere Möglichkeit, die Soliduskurve festzulegen, besteht darin, dass man die elektrische Leitfähigkeit der Amalgame in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Da diese Methode ausserordentlich viel feiner ist, als die dilatometrische Methode, so kann man mit viel grösserer Sicherheit und Genauigkeit an dem Verhalten des Galvanometers feststellen, ob nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden wirklich der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, oder ob immer noch kleine Verschiebungen stattfinden, die sich an dem Kapillarrohr des Dilatometers nicht mehr wahrnehmen lassen und eventuell noch die Gestalt der Kurven verändern könnten.

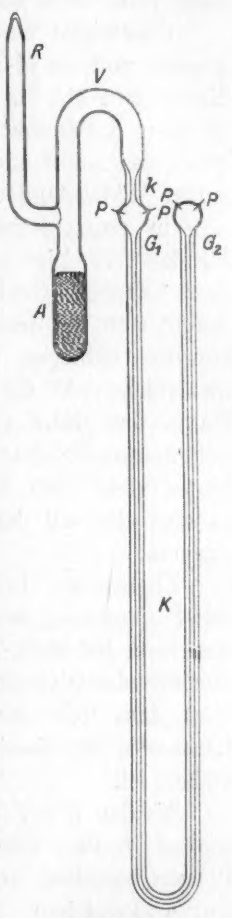


Fig. 3.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit diente eine U-förmige Kapillare K mit kugelförmigen Endgefässen G_1 und G_2; ein Apparat, wie er von den Herren Jaeger und v. Steinwehr[1]) für die Messungen an Quecksilber benutzt wurde (siehe Fig. 3). Die Kapillare hat eine lichte Weite von 2 mm, und die Endgefässe, in die je zwei Platindrähte P zur Messung von Strom und Spannung eingeschmolzen waren, haben einen inneren Durchmesser von etwa 15 mm. Das Amalgam wurde im vollkommen flüssigen Zustande in den seitlichen Ansatz A eingefüllt. Das Rohr wurde dann an einer Volmerschen Quecksilberdampfstrahlpumpe angeschmolzen, evakuiert und sodann abgeschmolzen. Durch Umkehren des Apparates gelangt das Amalgam, das abermals

[1]) Zeitschr. f. Physik 7, 111 (1921).

bis zum völligen Schmelzen erhitzt war, in die Kapillare und füllt das Gefäss G_2 vollständig aus. Der Glasapparat befand sich während der Messung in einem Petroleumbad. Der Widerstand, der einige Zehntel Ohm betrug, wurde mit Hilfe des Kompensationsapparates durch Messung von Strom und Spannung ermittelt.

Untersucht wurden: ein 8·73 Gewichtsprozent, ein 12·60 Gewichtsprozent und ein 14·07 Gewichtsprozent Cadmium enthaltendes Amalgam. Nach etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden war das Galvanometer an seinem endgültigen Ruhepunkt angelangt, so dass nach dieser Zeit der Gleichgewichtszustand auch wirklich erreicht war. Die Kurven des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur verlaufen nun in genau derselben Weise wie die Volumkurven. Während also für das 8·73 $^0/_0$ige und 12·60 $^0/_0$ige Amalgam die Widerstandskurven in dem fraglichen Gebiet einen glatten Verlauf zeigen (siehe Fig. 4a und b), macht sich bei dem 14·07 $^0/_0$igen Amalgam (siehe Fig. 4c) wieder ein starkes Umbiegen der Kurve bei etwa 30° bemerkbar. Der Verzweigungspunkt für dieses Amalgam soll nach Bijl bei 21° liegen. Da in der Nähe von 30° bereits die feste und die flüssige Phase nebeneinander existieren, so kann dieser Knick in der Widerstandskurve nicht dem Schmelzbeginn zugeschrieben werden. Wir haben es hier also mit derselben Erscheinung zu tun, wie bei den Volumenkurven.

Ebenso wie bei der dilatometrischen Methode tritt der Endpunkt des Schmelzens deutlich hervor (siehe in Fig. 4c für das 14·07 $^0/_0$ige Amalgam bei etwa 70° C.); dagegen kann der Schmelzbeginn aus den vorliegenden Widerstandtemperaturkurven nicht ermittelt werden. Daraus folgt, dass trotz der viel grösseren Feinheit der Messmethode die Soliduskurve für dieses Konzentrationsgebiet nicht ohne weiteres festzustellen ist.

An den W—T-Kurven ist bemerkenswert, dass die Einzelbeobachtungen in dem Gebiet, in welchem die Amalgame bereits aus zwei Phasen bestehen, recht erheblich von der durch sie hindurchgelegten Kurve abweichen. Dies hat darin seinen Grund, dass der Widerstand eines solchen Zweiphasensystems keine wohldefinierte Grösse ist, sondern mehr oder weniger von der zufälligen Verteilung der festen und flüssigen Phase innerhalb des Kapillarrohrs abhängt.

Bemerkenswert ist, dass das 14·07 $^0/_0$ige Amalgam in dem Temperaturgebiet zwischen 30° und 70° einen sehr grossen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zeigt. Die Widerstandsänderung pro Grad Temperaturdifferenz beträgt durchschnittlich 2 $^0/_0$, während sie für die

meisten Metalle etwa 4 $^0/_{00}$ ist, was lediglich auf den grossen Unterschied des spezifischen Widerstandes von fester und flüssiger Phase zurückzuführen ist.

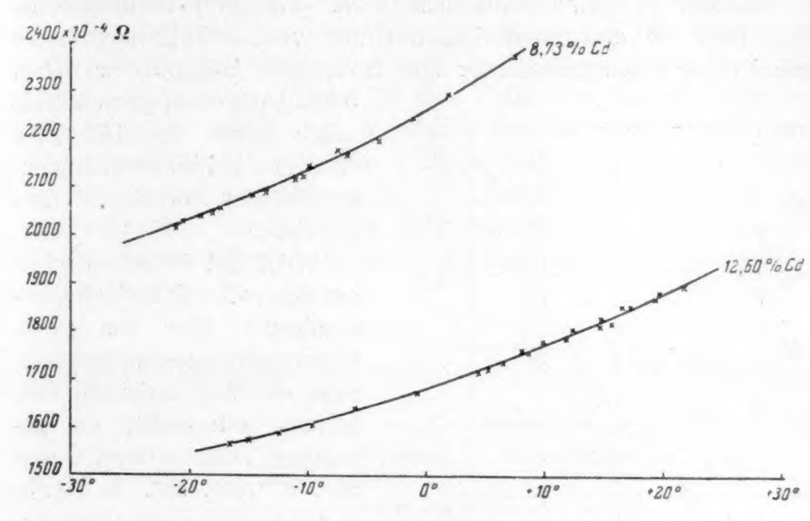


Fig. 4a und b.

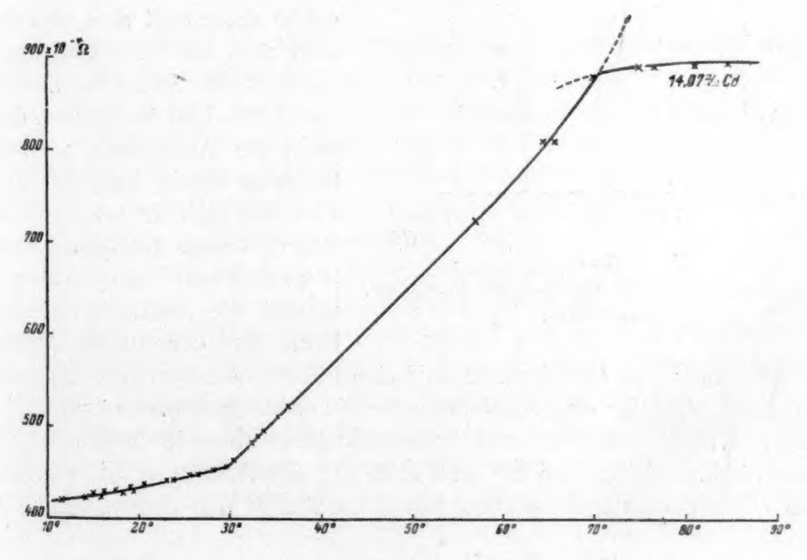


Fig. 4c.

4. Das elektromotorische Verhalten der Amalgame.

Eine Methode, die nach allen bisherigen Erfahrungen unbedingten Erfolg verspricht, besteht darin, dass das elektromotorische Verhalten der Cadmiumamalgame untersucht wird. Jaeger[1]) bestimmte im Jahre 1898 die elektromotorischen Kräfte von Cadmiumamalgamen verschiedener Zusammensetzung und fand, dass Amalgame zwischen 5 und 15 Gewichtsprozent Cadmium gegen das 14·3 $^0/_0$ ige Amalgam bei Zimmertemperatur dieselbe Potentialdifferenz aufwiesen.

Fig. 5.
Das elektromotorische Verhalten der Amalgame (nach Bijl).

Bijl hat in seiner oben erwähnten Arbeit die Cadmiumamalgame über das ganze Konzentrationsgebiet bezüglich ihres elektromotorischen Verhaltens untersucht; die gewählten Temperaturen waren 25°, 50° und 75°. In Fig. 5, in der die Bijlschen Versuchsergebnisse für das uns hier interessierende Konzentrationsgebiet dargestellt sind, durchläuft man auf einer Isotherme zunächst das Gebiet der homogenen flüssigen Amalgame, danach die Amalgame, welche teilweise flüssig, teilweise fest sind, und zum Schluss die vollständig festen Amalgame. Solange die Phase homogen bleibt, wächst die elektromotorische Kraft mit der zunehmenden Konzentration an Cadmium. Sobald sich jedoch ein heterogenes System herstellt, wird für eine Mischungsreihe die elektromotorische Kraft konstant bleiben, weil die Zusammensetzung jeder Phase in diesem Gebiet unverändert bleibt. Bei 25° sind nach Bijl alle Amalgame mit weniger als 5 Gewichtsprozent Cadmium homogene flüssige Mischungen, von 5 bis

[1]) Wied. Ann. **65**, 106 (1898).

etwa 15 Gewichtsprozend *Cd* besteht bei dieser Temperatur das heterogene System, für das die elektromotorische Kraft konstant bleibt. Von 15 Gewichtsprozent an beobachtet man wieder eine mit zunehmender Konzentration wachsende EMK. Der hierbei auftretende Knick in der Kurve sagt uns also, dass von diesem Punkt an sämtliche Amalgame bei der betreffenden Temperatur sich im homogen festen Zustande befinden. Wenn dieser Punkt für eine Reihe von Temperaturen bestimmt wird, so erhält man hierdurch die Abhängigkeit der Verzweigungstemperaturen von der Konzentration und kann auf diese Weise die ganze Soliduskurve in dem Zustandsdiagramm festlegen. In der folgenden Tabelle 3 sind nach den Bijlschen Messungen der EMK die Verzweigungstemperaturen mit den zugehörigen Konzentrationen berechnet.

Tabelle 3.
Die Verzweigungspunkte der Amalgame nach den EMK-Messungen von Bijl.

t^0	Gewichtsprozente *Cd*	Atomprozente *Cd*
25	16·0	25·4
50	19·4	30·1
75	22·7	34·4

Im Anschluss an die EMK-Versuche von Bijl wurde von 25° abwärts bis 0° das elektromotorische Verhalten einer Reihe von Amalgamen verschiedener Konzentration untersucht. Nach Art der H-Form des Westonschen Normalelementes waren für den vorliegenden Zweck 14 Schenkel mit verschiedenen Amalgamkonzentrationen zusammengesetzt, die alle untereinander durch mässig verdünntes Cadmiumsulfat als Elektrolyten in Verbindung standen. Auf diese Weise wurde die EMK der einzelnen Amalgame, deren Zusammensetzung in der zweiten Spalte der Tabelle 4 angegeben ist, gegen das Amalgam in Pol 1 gemessen. Das ganze Elementensystem befand sich in einem Petroleumbad, das wiederum in einem grossen Wasserbehälter aufgestellt war. Letzterer wurde auf die gewünschte Temperatur einreguliert, auf die sich die Amalgame dann langsam einstellen konnten. Mit Hilfe des Feussnerschen Kompensationsapparates wurde die EMK mit dem Normalelement W_{40} verglichen, das eine bei 4° gesättigte Cadmiumsulfatlösung enthält und daher eine nahezu temperaturunabhängige Spannung besitzt.

Von 25° abwärts bis 0° wurden bei 14 verschiedenen Temperaturen die Potentialdifferenzen der Pole 2 bis 14 gegen den Pol 1 gemessen. Das Elementsystem war etwa 1 bis 2 Stunden auf konstanter Temperalur, bevor die Messung begann. Eine Änderung der EMK trat dann nicht mehr ein. Um sicher frei von Verzögerungserscheinungen beim Kristallisieren zu sein, wurden die Elemente über 20 Stunden lang auf der Temperatur 0° belassen, ohne dass eine Änderung der EMK zu bemerken war. Als Beweis dafür, dass keine Verzögerungen vorhanden waren, ist die Tatsache anzusehen, dass bei steigender wie bei fallender Temperatur nahezu dieselben Werte für die Potentialdifferenzen erhalten wurden (vgl. hierzu Tabelle 4), und wir es somit mit einem reversiblen Vorgang zu tun haben.

Aus der Zusammenstellung der Messergebnisse in Tabelle 4 ergibt sich nun folgendes: Die Isotherme bei 24·7° zeigt (ebenso wie die Bijlsche bei 25°), dass das 14·56 Gewichtsprozent Cadmium enthaltende Amalgam bei dieser Temperatur ein Zweiphasensystem ist und sich somit noch auf dem horizontal verlaufenden Teil der Kurve (siehe Fig. 4) befindet. Etwa bei 17° fängt es an, grössere EMK-Werte anzunehmen, wodurch in Analogie zu den Bijlschen Kurven gekennzeichnet wird, dass bei dieser Temperatur das Amalgam in den homogen festen Zustand übergetreten ist. Es ergibt sich somit aus den Messungen (in der Tabelle 4)[1]), dass das

14·56	Gewichtsprozent	*Cd*	enthaltende	Amalgam	bei etwa	17°
13·99	"	"	"	"	" "	11°
13·50	"	"	"	"	" "	6°
13·00	"	"	"	"	" "	0°
12·49	"	"	"	"	unterhalb	0°
12·04	"	"	"	"	"	0°

seinen Verzweigungspunkt hat. Dieses einwandfrei feststehende Ergebnis steht auch mit den Bijlschen Messungen der EMK der Amalgame in gutem Einklang. Dies sieht man deutlich, wenn man unsere Messungen und die in Tabelle 3 angeführten Messungen Bijls graphisch

[1]) Infolge starker Kontraktion des 12·49%igen Amalgams war die leitende Verbindung des Amalgams mit dem in das Gefäss eingeschmolzenen Platindraht bei den niederen Temperaturen unterbrochen, so dass in diesen Versuchsreihen keine EMK-Werte angegeben werden konnten. Die eingeklammerten Zahlen entstammen späteren Versuchsreihen.

Tabelle 4.

Die elektromotorischen Kräfte der Amalgame (Pol 1 — Pol x) in 10^{-5} Volt bei verschiedenen Temperaturen.

Pol x	Gew.-Proz. *Cd*	Temperatur in Grad																			
		24·7	20·7	18·2	17·2	16·8	15·4	14·2	10·9	8·8	7·2	5·6	3·2	1·8	0·2	6·0	10·9	17·4	0·2	6·0	17·3
14	14·56	9	9	8	7	21	31	48	119	210	248	298	365	414	456	288	150	22	450	293	18
13	13·99	6	3	0	3	5	5	5	11	25	71	128	198	258	325	148	18	6	328	149	6
12	13·50	7	4	0	2	2	3	4	6	7	8	12	20	31	37	9	9	5	40	12	4
11	13·00	—	—	1	1	1	2	3	5	5	8	7	11	8	5	3	5_5	2	7	5	4
10	12·49	—4	—5	—8	0	0	—1	—1	1	0	6	2	—	—	(5)	—	—	—	(3)	—	—
9	12·04	1	0	—1	2	2	2	2	5	3	8	5	5	—3	—2	—3	0	—4	2	2	—2
8	11·50	10	7	2	1_5	2	2	1	4	0	1	1_5	1	—3	—1	—1	2	—1	6	0	—1
7	11·00	3	3	2_5	2	1	2	1_5	4	1_5	3	3	2	—3	0	—1	3	—1	—1	0	0
6	10·49	3	3_5	2_5	1	1	2	1	3	1	1	2	1	—2	0	1	4	—1	2	2	0
5	10·00	5	4	3	0	1	1	0_5	3	0	2	2	0	—1	1	2	5	1	4	4	1
4	9·50	6	3	3	0	0	0	—1	2	0	0	1	0	—1	1	2_5	5	1_5	2	4	3
3	9·00	7_5	2_5	0_5	1	0	0	0	2	0	0_5	1_5	0	—2	—1	3	6	0_5	1	3	2
2	8·53	4	2	0	1	1	1	0	2	0	1	2	0	—1	1	3	6	1	1	2	1
1	7·93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

darstellt (siehe Fig. 6). Die auf Grund unserer Messungen sich ergebenden Verzweigungstemperaturen liegen auf der Verlängerung der Kurve, die sich durch die Bijlschen Werte hindurchlegen lässt. Eine Extrapolation der Bijlschen Kurve führt also direkt auf unsere Werte. Hieraus folgt, dass die EMK-Messungen Bijls mit seinen Dilatometermessungen in Widerspruch stehen. Nach letzteren liegt der Verzweigungspunkt beispielsweise für ein 14·3 gewichtsprozentiges Amalgam bei 23°, für ein 12·5 gewichtsprozentiges Amalgam bei 12·1° und für ein 9·4 gewichtsprozentiges Amalgam bei 0°. Die sich aus den Dilatometermessungen ergebende Kurve, die also die bisher angenommene Lage der Soliduskurve kennzeichnet, ist in Fig. 6 gestrichelt gezeichnet.

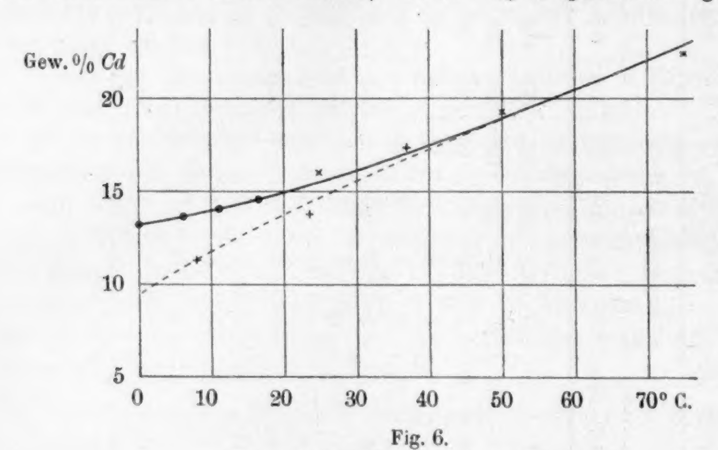


Fig. 6.
Verzweigungspunkte der *Cd*-Amalgame.
× elektromotorische Messungen von Bijl.
+ dilatometrische Messungen von Bijl.
○ eigene Messungen.

Hier zeigt allein schon ein Vergleich der dilatometrischen und elektromotorischen Messungen Bijls, dass der Verlauf der gestrichelten Kurve höchst unwahrscheinlich ist.

Gleichgültig, ob die Theorie der Zonenbildung von Herrn Cohen richtig ist oder nicht, müssen die Verzweigungspunkte der Amalgame sowohl auf dilatometrischem wie auf elektromotorischem Wege stets an denselben Stellen gefunden werden. Wenn nach Cohens Ansicht der Verzweigungspunkt beispielsweise für das 12·5%ige Amalgam derart verschoben wird, dass er schliesslich in elektromotorischer Hinsicht gleich dem des 8%igen wird, so müsste dies auch bei den dilatometrischen Messungen Bijls der Fall sein. Da aber unsere dilatome-

trischen Messungen die Verzweigungspunkte der Amalgame an den von Bijl bestimmten Punkten in keiner Weise erkennen lassen, und andererseits die Theorie der Zonenbildung Cohens — wie wir oben gesehen haben — hinfällig ist, so müssen die auf die elektromotorische Weise gefundenen Verzweigungspunkte unbedingt richtig sein.

Wie man sieht, sind die Abweichungen der auf Grund der neuen Messungen nunmehr festgelegten Soliduskurve von der alten Bijlschen Kurve recht erheblich. (Massgebend für die Grösse der Abweichungen sind die horizontalen Entfernungen der Punkte der einen Kurve von den entsprechenden der anderen.) Sie betragen z. B. für ein 14%iges Amalgam etwa 11°, für ein 13%iges etwa 16°.

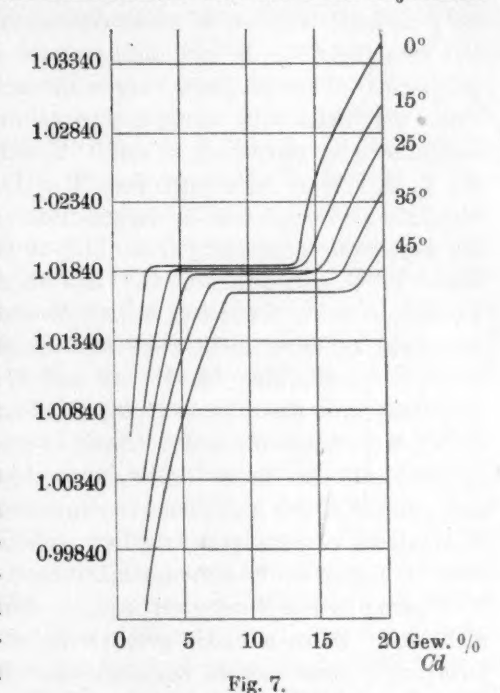


Fig. 7.
Das elektromotorische Verhalten der *Cd*-Amalgame (nach Smith).

Eine gute Bestätigung unserer Messungen findet sich in den Untersuchungen von Smith[1]). Die Resultate sind in Fig. 7 wiedergegeben. Hieraus ergibt sich u. a., dass in der 0°-Isotherme bei dem 13·5 Gewichtsprozent *Cd* enthaltenden Amalgam die elektromotorische Kraft plötzlich beginnt anzusteigen, dass somit das 13·5%ige Amalgam bei 0° seinen Verzweigungspunkt besitzt. Zugleich folgt aus diesen Messungen, dass das 12·5%ige Amalgam erst unterhalb 0° in den homogenen festen Zustand übergehen kann.

Die Bestätigung unserer Ergebnisse durch die Smithschen Messungen verdient besonders aus dem Grunde hervorgehoben zu werden, da Smith aus seinen Messungen ganz andere Schlüsse gezogen hat. Er sagt in seiner vorher zitierten Arbeit auf S. 149: „The slopes of the higher ascending curves are almost identical for the temperatures

[1]) National physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910).

15° C. to 45° C., but only the upper part of the higher curve, at 0° C. is approximately parallel to the others. (To avoid confusion the curves for 5° C., and 10° C., are not given.) Now, if the upper part of the curve at 0° C. is continued so, as to be approximately parallel to the curves at 20° C., etc., it meets that part of the curve corresponding to the two-phase system at a point indicated by 11 per cent. of cadmium. It is possible, that the curve thus drawn was not experimentally realised because of some difference in the thermal treatment of the amalgams, for it has, already been shown that the electromotive properties of an amalgam vary with such treatment. If so, we conclude that cells with amalgams containing more than 11 per cent. of cadmium may have E. M. F.'s at 0° C. differing very considerably from the E. M. F.'s of cells with from 3 to 11 per cent. of cadmium. The resultats also lead one to suggest that the transition temperatures of the amalgams containing from 11·5 to 13·5 per cent. of cadmium are below 20° C. but, above 0° C.“ Smith nimmt also an, dass der Verzweigungspunkt, der nach seinen Messungen bei 0° dem 13·5 %igen Amalgam zukäme, nicht reell ist. Er sagt dann kurz zuvor: „Other amalgams containing 14, 15, 16 and 17 per cent. of cadmium were prepared, and their general appearance before and after heating to 45° C. were carefully noted; there is no doubt that these amalgams appeared to be more liquid after the heat treatment. The final appearance of the amalgams is explained if we suppose that a layer of amalgam of comparatively low cadmium concentration surrounds a core of higher cadmium concentration.“

Nach unseren Messungen liegt eine Berechtigung zu diesen Schlüssen nicht vor. Denn wie wir gesehen haben, ergeben sich für die Verzweigungspunkte sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur stets dieselben Werte — unter der Voraussetzung, dass die Temperaturänderung langsam vor sich geht. Daraus folgt, dass die Smithschen Messungen als eine gute Bestätigung unserer Messungen anzusehen sind, dagegen mit den Bijlschen Messungen in Widerspruch stehen.

Nach all dem liegt also die Soliduskurve in dem besprochenen Konzentrationsbereich erheblich tiefer, als sie von Bijl in dem Zustandsdiagramm (Fig. 1) angegeben ist. Das 12·5 Gewichtsprozente Cadmium enthaltende Amalgam, wie es gemäss der internationalen Vorschrift für den negativen Pol des Westonschen Normalelementes verwendet wird, besitzt also unterhalb 0° seinen Verzweigungspunkt. Hiermit fällt ohne weiteres der immer wieder von Herrn Cohen gemachte Einwand, dass das internationale Westonelement sich in einem

metastabilen Zustande befindet. Dass keins der vielen in der Reichsanstalt untersuchten Normalelemente mit 12 bis 13%igem Amalgam bei 0° irgendeine Anomalie aufweist, bestätigt nur unser Resultat.

Dass Herr Smith bei Elementen mit 12·5%igem Amalgam (ebenso auch bei Amalgamen mit anderem Cadmiumgehalt) bei 0° Abweichungen erhalten hat, beruht darauf, dass er sich eines besonderen Kunstgriffes hat bedienen müssen, um überhaupt solche Abweichungen bei dieser Temperatur herbeizuführen. Er hat nämlich die Amalgame bei der Herstellung plötzlich abgeschreckt. Für solche abgeschreckten Amalgame ergab sich im allgemeinen eine um mehrere Promille höhere EMK, als für langsam abgekühlte. Bei 0° zeigte beispielsweise ein abgeschrecktes Amalgam mit 13 Gewichtsprozent *Cd* eine um 4 Promille höhere EMK. Da für die EMK vor allem die Zusammensetzung der flüssigen Phase massgebend ist, so ist es wahrscheinlich, dass bei einem abgeschreckten Amalgam die Zusammensetzung der flüssigen Phase eine andere ist, als bei einem langsam abgekühlten. Um dies festzustellen, wurde ein 13%iges Amalgam einmal von 97° bis auf 20° langsam abgekühlt, das andere Mal abgeschreckt. In beiden Fällen wurde die flüssige Phase bei 20° abgepresst und auf ihren Cadmiumgehalt untersucht. Die Analyse, die in derselben Weise wie bei der Festlegung der Liquiduskurve (siehe S. 181) durchgeführt ist, ergab bei 20° für die flüssige Phase des langsam abgekühlten Amalgams im Mittel einen Cadmiumgehalt von 4·70%, während die flüssige Phase des abgeschreckten Amalgams bei derselben Temperatur einen Cadmiumgehalt von 4·88% hatte. Da die EMK mit steigendem Cadmiumgehalt wächst, so folgt aus der Analyse in Übereinstimmung mit den Smithschen Versuchen, dass das abgeschreckte Amalgam eine höhere EMK besitzen muss. Die sich aus unseren Versuchen ergebende Erhöhung der EMK um etwa 1·5 Promille kann mit dem Smithschen Wert nicht verglichen werden, da unsere Amalgame bei 20° untersucht sind, während Smith seine Messungen bei 0° vorgenommen hat, wo gerade für das 13%ige Amalgam der Verzweigungspunkt liegt, und in elektromotorischer Hinsicht infolgedessen ganz andere Verhältnisse eingetreten sein können.

Jedenfalls folgt aus unseren Versuchen das eine, dass die Abweichungen der EMK, die Herr Smith bei seinen Normalelementen mit abgeschreckten Amalgamen erhalten hat, darauf zurückzuführen sind, dass die flüssige Phase des Amalgams eine andere Zusammensetzung hat, als wenn sie langsam abgekühlt wäre.

5. Das Verhalten der durch Elektrolyse hergestellten Amalgame.

Wie wir gesehen haben, konnte aus dem elektromotorischen Verhalten der Amalgame einwandfrei festgestellt werden, dass die Verzweigungstemperaturen erheblich tiefer liegen, als bisher angenommen wurde. Besonders wichtig ist es, dass Verzögerungen bei dem Übergange aus dem heterogenen Zustand in den homogenen (festen) Zustand nicht auftreten, da die Verzweigungspunkte bei denselben Temperaturen gefunden wurden, unabhängig, ob bei steigender oder fallender Temperatur beobachtet wurde. Dies zeigt zugleich, dass die Theorie der Zonenbildung, wie sie Herr Cohen vertritt, nicht zutreffen kann.

Um eine weitere Entscheidung über diese Theorie und ihre Folgerungen zu bringen, sind die Amalgame nicht — wie bisher — durch Zusammenschmelzen, sondern auf elektrolytischem Wege hergestellt. Diese Methode hat den Vorzug, dass das Amalgam isotherm hergestellt ist, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher es für die Beobachtung benutzt wird, so dass eine Zonenbildung im Cohenschen Sinne von vornherein ausgeschlossen ist.

Während der Elektrolyse wurde das Quecksilber in einer Kristallisationsschale kräftig durchgerührt. Als Anode diente ein Cadmiumstab (von C. A. F. Kahlbaum). Der Elektrolyt war eine mässig verdünnte angesäuerte Cadmiumsulfatlösung. Die Stromstärke betrug etwa 1 Amp. Die Zusammensetzung des Amalgams wurde erstens durch den Gewichtsverlust des Cadmiumstabes und zweitens durch die Gewichtszunahme der Kathode bestimmt. Bis das Amalgam etwa 12 Gewichtsprozente Cadmium enthielt, konnte die Rührung mit einem Motor betrieben werden. Bei weiterer Elektrolyse wurde das Amalgam zu dickflüssig, so dass dauernd mit der Hand kräftig durchgerührt werden musste.

Bereits äusserlich ist das durch Elektrolyse gewonnene Amalgam gegenüber dem durch Schmelzen hergestellten an den sehr viel feineren Kristallen erkenntlich.

Zunächst wurden drei verschieden konzentrierte Amalgame, ein 9·7 $^0/_0$ iges, ein 12·4 $^0/_0$ iges und ein 13·6 $^0/_0$ iges Amalgam bei einer Temperatur von etwa 18° hergestellt.

Um nun die auf verschiedene Weise hergestellten Amalgame miteinander zu vergleichen, wurden zwei Elemente (I und II) aus 12·4 $^0/_0$ igem Amalgam zusammengesetzt. Der eine Pol enthielt das elektrolytisch hergestellte, der andere Pol das durch Schmelzprozess hergestellte

Amalgam. Als Elektrolyt diente — wie in allen Fällen — eine verdünnte Cadmiumsulfatlösung. Die folgende Tabelle 5 zeigt, dass zwischen diesen beiden 12·4%igen Amalgamen im Mittel die elektromotorische Kraft null besteht. Das heisst: Ein Normalelement mit 12·5%igem elektrolytischem Cadmiumamalgam besitzt dieselbe elektromotorische Kraft wie ein Normalelement mit einem durch Schmelzen hergestellten Amalgam. Und zwar gilt dies für das ganze Temperaturgebiet, für welches das Normalelement gebraucht wird. Dann wurden die Elemente I und II, wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, langsam bis auf 0° abgekühlt; bei allen beobachteten Temperaturen betrug die elektromotorische Kraft nur einige Hunderttausendstel Volt.

Wäre nun bei dem durch Schmelzen hergestellten Amalgam eine Zonenbildung vorhanden, so müsste der Verzweigungspunkt für beide bei ganz verschiedenen Temperaturen liegen; es müsste also unterhalb des höheren Verzweigungspunktes zwischen beiden Amalgamen ein Unterschied in der EMK auftreten. Da bei keiner der untersuchten Temperaturen ein Unterschied beobachtet wurde, so kann zweifelsohne bei einem 12·4%igen Amalgam, das durch Zusammenschmelzen hergestellt ist, von einer Zonenbildung im Cohenschen Sinne nicht die Rede sein.

Genau dasselbe muss auch für Amalgame mit mehr oder weniger Cadmiumgehalt gelten. Es wurden daher ganz analoge Versuche mit einem 9·7%igen Amalgam angestellt, die (wie Tabelle 5 zeigt) zu denselben Ergebnissen führten.

Tabelle 5.

Elektromotorische Kräfte zwischen elektrolytisch und durch Schmelzen hergestellten Amalgamen in Volt.

Datum	t^0	12·4%iges Amalgam I	12·4%iges Amalgam II	9·7%iges Amalgam III
15. 2. 1923	17·0	$+1\cdot10^{-5}$	$-2{\cdot}5\cdot10^{-5}$	—
	10·0	$+1\cdot10^{-5}$	$-3\cdot10^{-5}$	—
	0·2	$+2\cdot10^{-5}$	$-3\cdot10^{-5}$	—
16. 2. 1923	17·1	$+1\cdot10^{-5}$	$-2\cdot10^{-5}$	—
27. 2. 1923	17·0	—	—	$+2\cdot10^{-5}$
28. 2. 1923	0·2	—	—	$+3\cdot10^{-5}$
3. 3. 1923	17.1	—	—	$+2\cdot10^{-5}$

Aus diesen Versuchen folgt weiterhin, dass die Verzweigungspunkte der hier verwendeten elektrolytischen Amalgame ebenfalls unterhalb 0° liegen, wie dies bereits für die thermisch hergestellten Amalgame im 4. Abschnitt dieser Arbeit bewiesen ist. Es bleibt nun noch übrig, direkt zu zeigen, dass der Verzweigungspunkt eines Amalgams unabhängig von der Herstellungsart ist. Aus diesem Grunde wurde ein dreischenkliges Element zusammengestellt, dessen einer Schenkel — ganz analog den Versuchen im 4. Abschnitt — ein 8%iges thermisch hergestelltes Amalgam, dessen zweiter Schenkel ein ebensolches mit 13.5% Cadmium und dessen dritter Schenkel ein 13.6%iges elektrolytisches Amalgam enthielt. Langsames Abkühlen bis auf 0° und abermaliges Erwärmen bis auf Zimmertemperatur zeigen (siehe Tabelle 6),

Tabelle 6.

Elektromotorische Kräfte von 8% thermisch hergestelltem Amalgam gegen 13.5% thermisch und elektrolytisch hergestelltes Amalgam in 10^{-5} Volt.

t^0	8—13.5%ig (thermisch)	8—13.6%ig (elektrolytisch)
20.7	+2	+3
18.4	3	4
16.7	3	4
14.1	2_5	4
11.8	3	3
9.6	3_5	4
7.7	4	5
6.6	5_5	6_5
6.3	5	6
5.8	9	9
3.9	17	21
2.0	25	29
1.1	31	33
0.1	40	42
7.7	8	9
16.9	4	4

dass für das thermisch hergestellte sowohl, wie für das elektrolytisch hergestellte Amalgam der Verzweigungspunkt bei **derselben** Temperatur, nämlich bei 6° liegt. Dieser Versuch gibt den **direkten Beweis** dafür, dass bei dem Übergang von dem heterogenen Zustand in den homogenen festen Zustand keine Verzögerungen auftreten und somit von einer Zonen-

bildung und von einer daraus sich ergebenden Metastabilität des Amalgams, wie sie Herr Cohen annimmt, keine Rede sein kann.

Um unsere Behauptungen weiterhin zu erhärten, wurden noch einige mikrophotographische Aufnahmen von den elektrolytisch hergestellten Amalgamen gemacht. Auf beifolgender Tafel I zeigt Bild 2 das 13·6 %ige Amalgam bei Zimmertemperatur (in 100facher Vergrösserung). Die einzelnen Kristalle sind verschwommen und die Kanten sind unscharf, da sie mit einer dünnen Flüssigkeitshaut überzogen sind. An der bezeichneten Stelle in Bild 2 ist deutlich die flüssige Phase zwischen den einzelnen Kristallen zu erkennen [1].

Nach Bijl soll nun das 13·6 %ige Amalgam sich unterhalb 20° bereits im vollkommen homogenen festen Zustand befinden. Die Photographie zeigt, dass dem nicht so ist, und dass somit der Verzweigungspunkt tiefer liegen muss, wie es ja auch unsere elektromotorischen Messungen ergeben haben.

Einen weiteren Beweis, dass das 13·6 %ige Amalgam bei Zimmertemperatur noch eine flüssige Phase besitzt, zeigt folgender Versuch: Das Amalgam, das sich in einem Stahlzylinder befand, konnte mit einer Presse (unter Anwendung nicht allzu grossen Druckes) derart zusammengedrückt werden, dass die flüssige Phase durch seitlich vorhandene etwa 1 mm grosse Löcher abtropfte und aufgefangen wurde. Nach Abheben des Druckstempels konnte man auch auf der Oberfläche des Amalgams fein verteilt kleine Flüssigkeitströpfchen bemerken; zugleich ein Beweis dafür, dass die Flüssigkeit nicht durch Regelation entstanden sein kann. Bei Bild 3 (Tafel II) sieht man in den horizontal gelegten Stahlzylinder hinein; man erkennt dort deutlich die angesammelten Tröpfchen (zweifache Vergrösserung). Bild 4 (Tafel II) zeigt einen Teil derselben Amalgamoberfläche in zehnfacher Vergrösserung, wo man ebenfalls deutlich die kleine Tropfenbildung auf der Oberfläche erkennt; ein sicherer Beweis dafür, dass das 13·6 %ige Cadmiumamalgam sich keinesfalls bei Zimmertemperatur im homogenen festen Zustand befinden kann.

Man sieht also, dass alle diese Versuche unsere Messungen zur Festlegung der Soliduskurve bestätigen, und dass die von Bijl angenommene Lage der Soliduskurve zu unmöglichen Diskrepanzen führt.

---

[1] In Bild 1, das ein 12·4 %iges Cadmiumamalgam in 50facher Vergrösserung darstellt, ist die flüssige Phase in viel stärkerem Masse vorhanden. Man erkennt scharf die einzelnen aus der Flüssigkeit herausragenden Kristalle.

Somit erübrigt es sich auch, noch in irgendeiner Weise auf die kürzlich erschienene Notiz von den Herren Cohen und Moesveld[1]) einzugehen.

Zusammenfassung.

Das von Bijl bestimmte Zustandsdiagramm der Cadmiumamalgame wurde für den Konzentrationsbereich von 8 bis 15 Gewichtsprozent *Cd*, wie er für den Gebrauch von Normalelementen von Wichtigkeit ist, einer Nachprüfung unterzogen.

Zunächst konnte die Lage der Liquiduskurve auf thermischem Wege, und dann durch Analyse der flüssigen Phase bestätigt werden.

Die Soliduskurve konnte thermisch nicht bestimmt werden, da scheinbar zu wenig Wärme bei diesem Vorgang latent wird. Auch auf dilatometrischem Wege war im Gegensatz zu Bijl ihre Ermittlung nicht möglich, ebensowenig mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit.

Das elektromotorische Verhalten der Amalgame liess dagegen einwandfrei die Verzweigungspunkte in dem Temperaturbereich von 0° bis 25° erkennen. Diese stehen in gutem Einklang mit den elektromotorischen Messungen von Bijl bei 25° bis 75°, dagegen im Widerspruch zu seinen dilatometrischen Angaben. Es hat sich in Übereinstimmung mit Smith, der allerdings seine Versuche ganz anders ausgelegt hat, ergeben, dass die Verzweigungstemperaturen in dem untersuchten Konzentrationsbereich erheblich tiefer liegen, als Cohen angenommen hatte. (Wesentlich ist, dass diese Tatsache unabhängig davon ist, ob bei steigender oder bei fallender Temperatur beobachtet wurde.) Danach liegt u. a. der Verzweigungspunkt des in den Westonschen Normalelementen verwendeten Amalgams mit 12·5 Gewichtsprozent Cadmium bereits unterhalb 0°, so dass dadurch die Behauptung Herrn Cohens von der Metastabilität des Normalelementes hinfällig wird. Dieses Ergebnis deckt sich auch vollkommen mit den reichen Erfahrungen, die sowohl die Physikalisch-Technische Reichsanstalt als auch die anderen Institute, die sich mit der Prüfung von Normalelementen befasst haben, im Laufe der Zeit an den Normalelementen gemacht haben.

Versuche mit elektrolytisch hergestellten Amalgamen führen zu denselben Ergebnissen, die gleichzeitig noch durch mikrophotographische Aufnahmen bestätigt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 403 (1923).

Abweichungen der EMK bei Elementen mit abgeschreckten Amalgamen, wie sie Herr Smith erhalten hat, konnten mit Hilfe der chemischen Analyse dadurch erklärt werden, dass die flüssige Phase des abgeschreckten Amalgams eine merklich andere Zusammensetzung hat, als die des langsam abgekühlten. Für den Gebrauch des Westonelementes ist dieses Verhalten natürlich belanglos.

Bei den Messungen der Leitfähigkeit des 14·07%igen Amalgams wurde in dem Temperaturgebiet, in welchem das Amalgam aus zwei Phasen besteht, ein auffallend grosser Temperaturkoeffizient beobachtet. Die Widerstandsänderung pro Grad Temperaturdifferenz ist etwa 2%, während sie für die meisten Metalle durchschnittlich 4‰ beträgt.

Erwiderung auf die Mitteilung

von E. Cohen und A. L. Th. Moesveld:

Die Metastabilität des „Internationalen Westonelements" und dessen Unbrauchbarkeit als Spannungsnormale. II[1].

Von

W. Jaeger und H. v. Steinwehr.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 14. 3. 23.)

Die beiden in der Mitteilung der Herren Cohen und Moesveld an uns gerichteten Fragen werden durch die vorstehende Untersuchung von Herrn A. Schulze in verneinendem Sinne entschieden, so dass alle auf die Angaben von Bijl und Smith gegründeten Folgerungen, soweit sie obige Fragen betreffen, hinfällig sind.

Wir nehmen an, dass hiermit auch für die Herren Cohen und Moesveld die aufgeworfenen Fragen ausreichend beantwortet sind; auf weitere Abhandlungen, die, wie die eben besprochene, keinerlei neues Material erbringen, gedenken wir in Zukunft nicht mehr einzugehen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 403 (1923).

Über die Entflammungstemperatur von Wasserstoffknallgas.

Von

H. v. Wartenberg und H. Kannenberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 23.)

§ 1. Die bisherigen Versuche zur Bestimmung der Zündtemperaturen von Knallgasen haben gezeigt[1]), dass diese um so höher ausfallen, je weniger heisse Wände einen katalytischen Einfluss ausüben können. Die auf Anregung von Nernst, von Falk[2]) und Cassel[3]) angestellten Versuche vermeiden die heissen Wände durch Erzeugung von Wärme im Innern des Gases durch adiabatische Kompression, geben dann aber nur Zündtemperaturen bei erhöhtem Druck. Am wenigsten durch katalytische Einflüsse scheinen die Versuche Dixons[4]) beeinflusst, der die beiden Gase durch konzentrisch ineinander steckende geheizte Röhren strömen liess, so dass sie erst beim Vermischen Gelegenheit hatten, mit dem schmalen Glasrand in Berührung zu kommen. Um auch dies zu vermeiden, wurden deshalb vor drei Jahren von K. Wohl im hiesigen Institut Versuche gemacht, das Knallgas durch eine enge dickwandige kaltbleibende Kupferkapillare in einen mit Stickstoff oder Kohlensäure gefüllten grossen elektrischen Ofen strömen zu lassen, dessen Temperatur allmählich gesteigert wurde bis zur sofortigen

---

[1]) Noch neuerdings glaubt Fiesel [Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 158 (1921)] durch Zerschellen eines mit dem einen Gas gefüllten Glaskolbens in dem passend temperierten anderen Gase den Einfluss der Wände beseitigt zu haben. Da während der Explosionsdauer (etwa 10^{-3} sec.) die Glassplitter nur etwa 10^{-3} mm fallen, bietet die Methode gerade die denkbar beste Gelegenheit zur Entfaltung katalytischer Einflüsse, weshalb denn auch die Zündtemperaturen so ziemlich die niedrigst beobachteten sind.

[2]) Ann. Phys. **24**, 450 (1907).

[3]) Ann. Phys. **51**, 685 (1916).

[4]) Journ. Chem. Soc. Lond. **97**, 661 (1910); **105**, 2027 (1914).

Zündung. Die Temperaturen erwiesen sich als in hohem Masse von der Gasgeschwindigkeit abhängig.

Ein näheres Studium im Schlierenapparat zeigte, dass, solange die Gasgeschwindigkeit gross genug war, um einen scharf begrenzten Strahl zu bilden, überhaupt keine Zündung erfolgt (ein etwa 1 mm dicker Strahl elektrolytischen Knallgases kann durch eine Wasserstoffflamme unentzündet hindurchgehen!), da offenbar kein genügender Wärmeübergang stattfindet. Ein solcher kann nur durch Diffusion der heissen unter die kalten Moleküle erfolgen, womit eine Ausbreitung des Strahles parallel geht. Es erinnert dies an die Unmöglichkeit, ein heisses Gas beliebig rasch abzukühlen, da auch an festen kalten Wänden immer erst eine Diffusion der heissen Moleküle durch die adhärierende ruhende Gasschicht erfolgen muss.

Diese Versuche lehrten also, dass man die Gase einzeln heizen und dann erst mischen musste. Notgedrungen ist damit eine schlechte Definition der Mischung verbunden, wobei die verschiedenen Mischungen verschiedene Entzündungstemperaturen haben. Dies ist aber kaum störend, da sich immer irgendwo im Mischungsgebiet die Mischung mit der niedrigsten Zündtemperatur einstellen und von dort die Entzündung auf die anderen Partien übertragen muss. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die beiden Gase aus kleinen Öfen in Form heisser Strahlen in Kohlensäure austraten und sich beim Aufeinanderprallen mischten. Die Temperatur der Öfen oder die Strömungsgeschwindigkeit der Gase wurde solange gesteigert, bis sofort beim Aufeinanderprallen Explosion erfolgte. Die Temperatur der Strahlen war vorher in ihrem räumlichen Abfall durch Abtasten mit Thermoelementen untersucht, so dass man bei dem eigentlichen Explosionsversuch kein Thermoelement mit seinem störenden katalytischen Einfluss brauchte. Die Strahlen wurden während des Versuches nach der Schlierenmethode beobachtet.

§ 2. Ein Blechkasten ($22 \times 32 \times 9$ cm) war vorn und hinten mit Spiegelglasplatten abgedeckt. Durch Löcher an den Schmalwänden ragten elektrisch beheizte Constantanröhren (6 mm) mit dreifacher Asbestpappe bewickelt hinein, während durch das obere Loch ein mikrometrisch verstellbarer Arm mit den Thermoelementen hineingeführt werden konnte. Von unten trat ein während der eigentlichen kurzen Versuchsdauer abgestellter Kohlensäurestrom ein. In 1·1 m Entfernung war eine 0·5 mm weite Blende angebracht, auf welche mit einem photographischen Objektiv das Licht einer 5 Amp.-Bogenlampe konzentriert wurde, so dass ein stark divergierender Lichtkegel aus-

trat und auf einem 2 m hinter dem Blechkasten aufgestellten Schirm die Gasstrahlen als Schlieren sichtbar machte. Die Gase wurden aus Bomben über Watte filtriert und mit Drosselmanometerströmungsmessern reguliert in zwei kleine elektrisch geheizte Aluminiumblöcke und dann in die Röhren geleitet. Die Heizströme konnten gemessen werden. Die Röhren waren genau einander gegenüber mit 2 bis 3 cm Abstand aufgestellt. Waren die schräg aufsteigenden Gasstrahlen heiss genug, um sich beim Mischen zu entzünden, so schwebte für $^1/_4$ Min. eine scheibenförmige Flamme zwischen den Rohröffnungen frei im Raume.

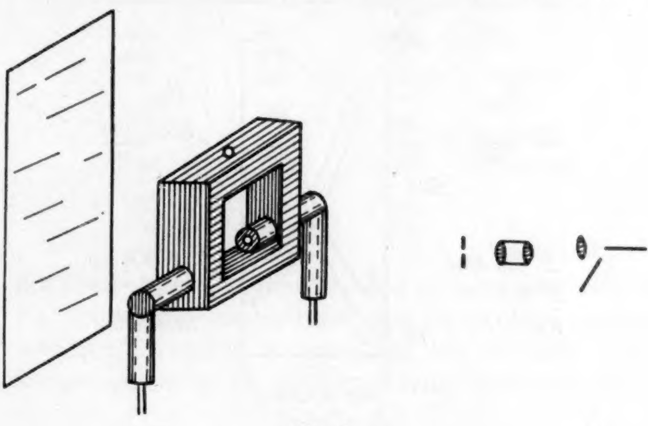


Fig. 1.

§ 3. Auf dem Schirme waren die Strahlen als schräg nach aufwärts strebende Schlieren sichtbar. Ihre Temperatur wurde punktweise durch hineingesteckte Thermoelemente von 0·35 und 0·1 mm Dicke mit einem Millivoltmeter von 1200 Ω Widerstand auf $\pm$ 3° genau gemessen und in üblicher Weise auf ein Thermoelement der Dicke 0 extrapoliert. Diese Korrektur machte bei 600° etwa 14° für das 0·1 mm Element, 50° für das 0·35 mm Element aus, bei 200° 6° bzw. 30°. Um bei den Zündversuchen kein Thermoelement nötig zu haben, wurde der Temperaturabfall der Strahlen gemessen in seiner Abhängigkeit von der Heizstromstärke der Zuleitungsröhren und der Gasgeschwindigkeit. Die Wicklung der Heizröhren war an den Enden enger gemacht, bis das Gas in den Röhren selbst noch keinen Temperaturabfall erlitt. Der Temperaturabfall war natürlich um so geringer, je grösser die Gasgeschwindigkeit war. Es liess sich also eine bestimmte Temperatur in einem Punkte des Gasstrahles sowohl erreichen durch Anwendung grösserer Heizstromstärke und geringer Gas-

geschwindigkeit, als auch durch mässige Heizstromstärke und grosse Gasgeschwindigkeit. Ausserdem war der Temperaturabfall vom Gase abhängig und z. B. für Sauerstoff grösser als für Wasserstoff. Da der Temperaturabfall in einem solchen frei austretenden Gasstrahl auch sonst nicht ohne Interesse ist, seien hier einige Zahlen wiedergegeben. Die Fig. 2 zeigt die Verhältnisse bei den eigentlichen Messungen, wo beide Strahlen in der Mitte dieselbe Temperatur haben mussten. Es sind hier bei je einer Gasgeschwindigkeit und zwei Heizstromstärken die Temperaturen der verschiedenen Punkte der Strahlen aufgetragen.

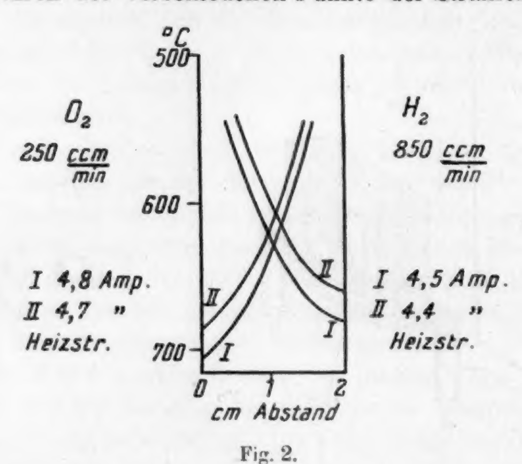


Fig. 2.

In der Tabelle 1 bedeutet v die Strömungsgeschwindigkeit in ccm/Min., t die Temperatur in C°.

Tabelle 1.

Heizstrom	Abstand cm	t	v	t	v	t	v	
4·4	0	660	850	670	800	685	720	H_2
	0·5	645		652		655		
	1·0	605		585		550		
	1·5	540		495		422		
4·9	0	730	250	745	235			O_2 und CO_2
	0·5	705		690				
	1·0	655		610				
	1·5	670		490				

§ 4. Zur Messung von Zündtemperaturen wurde stossweise bei langsam steigender Temperatur Wasserstoff und Sauerstoff eingelassen, bis sofort nach „Abschiessen" der Strahlen die Verpuffung mit leisem Knall eintrat. Die Temperatur konnte auf zwei Methoden bestimmt werden:

a) Die Strömungsgeschwindigkeit der beiden Gase (und damit der Temperaturabfall) wurde konstant gehalten und so gross gewählt, dass sich die Schlieren genau in der Mitte trafen. Dann wurde die Temperatur der Heizkörper allmählich gesteigert, so dass immer beide Strahlen in der Mitte die gleiche Temperaturerhöhung erfuhren.

Tabelle 2.

t	v_{H_2}	v_{O_2}	
625	850	250	
635	850	250	
645	850	250	Zündung
625	820	245	
636	820	245	
642	820	245	Zündung
627	790	235	
634	790	235	
642	790	235	Zündung

b) Die Temperatur der Heizkörper wurde konstant gehalten, aber die Strömungsgeschwindigkeit und damit der Temperaturabfall verändert, wodurch andere Teile der Strahlen mit anderen Temperaturen in die Mischungsstelle verlegt wurden.

Tabelle 3.

t	v_{H_2}	v_{O_2}	
621	800	240	
626	820	245	
643	850	250	Zündung
602	720	215	
627	790	235	
642	820	245	Zündung
617	720	215	
631	760	225	
642	790	235	Zündung

Beide Methoden ergaben also übereinstimmend 642° für die Zündtemperatur, während die bisher höchst gemessenen 560 bis 590° bei Dixon betrug. Die Erwartung, dass völlige Ausschaltung fester Katalysatoren die Zündtemperatur steigern würde, hatte sich somit erfüllt. Bei 24 Atm. hatte Cassel (loc. cit.) für ein Gemisch $2H_2 + 3O_2$ 394° gefunden. Hier ist das Mischungsverhältnis, das durch die für die Ausbildung guter Strahlen bei den gegebenen Dimensionen notwendig war,

etwa $3H_2 + O_2$. Es ist schon im § 1 erläutert, dass es nicht genau auf das Mischungsverhältnis hier ankommt, da sich automatisch bei der Mischung irgendwo das Gemenge mit der niedrigsten Zündtemperatur einstellt, von wo aus dann die Verpuffung einsetzt.

§ 5. Zur Kontrolle wurde noch die Zündtemperatur von Schwefelkohlenstoff bestimmt, die nach Dixon[1] bei 232° liegen soll, so tief, dass katalytische Einflüsse fester Wände sie kaum beeinflussen. Um das Brenngas zu erhalten, wurde Kohlensäure durch Waschflaschen mit Schwefelkohlenstoff bei 18° und 30° geleitet, Partialdrucken von 270 bzw. 433 mm entsprechend. Die Zündtemperatur wurde nur nach Methode a) des § 4 bestimmt.

Tabelle 4.

t	v_{CS_2}	v_{O_2}	
219	160	160	
231	160	160	
242	160	160	Zündung
212	120	120	
223	120	120	
234	120	120	Zündung

Die mittlere Zündtemperatur 236° liegt also in der Tat ganz nahe der von Dixon.

Die Apparatur war ohne wesentliche Veränderungen nicht geeignet, die erheblich höher liegenden Zündtemperaturen von Kohlenoxyd- und Cyanknallgas zu bestimmen, so dass diese nicht mehr untersucht wurden.

Zusammenfassung.

Die Zündtemperatur von Wasserstoffknallgas wurde bei völliger Vermeidung fester katalytisch wirkender Wände durch Zusammenmischen der einzeln geheizten Komponenten gemessen. Der Temperaturabfall dieser als Strahlen in Kohlensäure austretenden Gase wurde mit Thermoelementen gemessen und ihr Verhalten im Schlierenapparat beobachtet. Nach zwei Methoden (§ 4) konnte so die Zündtemperatur zu 642° bei 1 Atm. bestimmt werden, also 52° höher als von Dixon. Für Schwefelkohlenstoffdampf wurde dieselbe Zündtemperatur 236° erhalten wie von Dixon.

[1] Journ. Chem. Soc. Lond. **75**, 600 (1899).

Danzig, Physik.-Chem. Institut der Techn. Hochschule.

Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinischen Flüssigkeiten.

Von

D. Vorländer.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. d. S.)

(Mit 1 Tafel.)

(Eingegangen am 2. 4. 23.)

Beziehungen zwischen der Kristallform und der chemischen Zusammensetzung der Moleküle sind seit Mitscherlichs Entdeckung der Isomorphie vor etwa 100 Jahren dauernd Gegenstand chemischer und kristallographischer Forschung gewesen und besonders durch Groths Einführung der Morphotropie gefördert worden. Man kann heute einen Kristall geradezu definieren als ein Gebilde, welches ohne äusseren Zwang, allein infolge innerer chemischer Energie der Moleküle, der Atome und ihrer Bausteine Ordnung angenommen hat[1]). Nicht nur das atomere Raumgitter mit dreidimensionaler Periodizität würde somit das Wesen des Kristalls ausmachen, vielmehr allgemeiner: die Ordnung und Gestaltung des Stoffes als Folge der chemischen Zusammensetzung. Kein Forschungsgebiet hat die innigen Beziehungen zwischen Gestalt der Moleküle und der Kristalle deutlicher hervortreten lassen, als die Untersuchungen über den flüssig-kristallinischen Zustand.

Die flüssigen Kristalle erscheinen entweder beim Erhitzen der festen Kristalle, wenn deren starrer Bau zusammenstürzt, oder beim Abkühlen der amorphen Flüssigkeiten, wenn deren Teilchen sich einheitlich ordnen, ehe sie zum kristallinisch starren Gebilde zusammentreten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 519 (1919).

Während nun bei den festen Kristallen die Mannigfaltigkeit der auftretenden Formen so gross ist, dass Beziehungen zwischen der Erscheinung der verschiedenen Kristallformen und der Gestalt der Moleküle, abgesehen von ganz allgemein gehaltenen Ergebnissen wenig hervortreten — ich erinnere an den statistisch abgeleiteten Satz, dass zumeist der einfacheren molekularen Zusammensetzung eine Kristallform höherer Symmetrie entspricht — kann man aus dem Auftreten flüssig-kristalliner Formen die Gestalt der Moleküle mit einer Sicherheit ableiten, die jeder anderen Methode, im besonderen der Ableitung der Gestalt aus den Isomerieverhältnissen an Zuverlässigkeit gleichkommt. Durch die grössere Beweglichkeit der Moleküle im flüssigen Zustande wird offenbar hier die Erscheinung der Polymorphie — die Bildung der flüssigen Kristalle neben festen Kristallen — beschränkt auf eine kleinere Zahl von Molekülarten, die nach Gestalt und Zusammensetzung besonders geeignet sind[1]).

Die Grundformen der flüssigen Kristalle.

Will man die flüssigen Kristalle einordnen in das Lehrgebäude der Kristallographie, so müssen sie den optisch einachsigen tetragonalen, trigonalen und hexagonalen Formen nahegestellt werden[2]). Dem tetragonalen oder hexagonalen Prisma bzw. der Pyramide entsprechen bei den flüssigen Kristallen als Grundformen der normale Kreiszylinder bzw. normale Kegel oder vielleicht noch andere einachsige Rotationskörper, Rotationsparaboloid und Ellipsoid. Sehr exakt habe ich durch Untersuchung der Achsenbilder im konvergent polarisierten Licht nachgewiesen, dass die flüssigen Formen optisch einachsig sind[3]), die inaktiven Formen sämtlich optisch positiv doppelbrechend, die zirkular-polarisierenden und pleochroitischen Formen optisch negativ[4]). In optischer Hinsicht sind sie völlig identisch mit den festen optisch einachsigen Kristallen. In geometrischer Hinsicht kann man die flüssigen Kristalle betrachten als Kristalle mit einer Hauptachse und sehr vielen oder unendlich vielen

---

1) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1970 (1907); **41**, 2035 (1908); krist. flüssige Substanzen (Stuttgart, Enke 1908).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 166 (1907).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 169 (1907); Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2048 (1908); Nova acta Leopoldina, Halle **90**, 107 (1909); Physik. Zeitschr. **15**. 141 (1914).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 641 (1911); **83**, 424 und 723 (1913).

Nebenachsen. Geometrische und optische Eigenschaften stehen einander bei den flüssigen Kristallen näher als bei den festen Kristallen.

In Anlehnung an die einachsigen trigonalen, tetragonalen und hexagonalen festen Kristalle kann man die flüssigen Kristalle polygonal nennen und hiermit unzweifelhaft eine Lücke in der Zahl der theoretisch zu erwartenden, in der Natur früher wenig beachteten Körperformen ausfüllen. Wenn die flüssigen Kristalle, soweit die Versuche reichen, beim Durchgang von Röntgenstrahlen keine Beugungs- oder Interferenzerscheinungen zeigen und anscheinend kein periodisch dreidimensionales Raumgitter enthalten, so liegt hierin kein Beweis gegen ihre „kristalline“ Natur. Ihr Bau ist mindestens periodisch eindimensional: Molekül reiht sich an Molekül in Richtung einer Achse, wahrscheinlich der Hauptachse[1]). Die Anordnung der Moleküle in Richtung der Nebenachsen, ist unbekannt. Da ein und dieselbe Molekülart mehrere kr. fl. Formen zu bilden vermag (Polymorphie im flüssigen Zustand), so muss man annehmen, dass die reihenförmig geordneten Moleküle weiterhin zu Bündeln bestimmter Anordnung zusammentreten, vielleicht unter dem Einfluss baulicher feiner Änderungen im Molekül. In seltenen Fällen scheinen sich die flüssigen Kristalle dem Raumgitter der festen Kristalle zu nähern[2]). Die bisherigen Misserfolge mit Röntgenstrahlen werden wohl verursacht durch die stärkere Bewegung der Moleküle im flüssigen Zustande und durch die daraus folgende grössere Unebenheit der Raumgitterflächen.

Die Tropfenform entspricht zuweilen den bekannten festen Sphärokristallen. Parallel der Achse aufgerichtete strukturlose Schichten flüssiger Kristalle[3]), die nur im konvergent polarisierenden Licht durch das Auftreten beweglicher Achsenbilder mit ihren Verzerrungen von der amorphen Form zu unterscheiden sind, entsprechen den senkrecht zur Achse geschnittenen Platten fester optisch einachsiger Kristalle. Bei günstigen Wachstumsbedingungen entstehen zylindrische, gerade auslöschende Stäbchen schönster Entwicklung, wie die beigegebenen neuen Mikrophotographien des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters dartun. Alle diese Stäbchen und Tropfen sind stark doppelbrechend, etwa zweimal so stark als Kalkspat. Die von mir entdeckten, flüssigen, optisch-leeren, vollständig klaren, einachsigen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1970 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 168 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 362 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1416 und 4527 (1907).

Kristallschichten der α-Alkylzimtester ermöglichten die Bestimmung der optischen Konstanten. Die Tabelle 1 enthält die Brechungsexponenten n für den ordentlichen und ausserordentlichen Strahl eines meiner kr. fl. α-Methylzimtester nach Messungen von Dorn und Lohmann[1]).

Tabelle 1.

Kalkspath (optisch negativ):

	Li (rot) 0·0006708	*Na* (gelb) 5893	*Hg* (grün) 5461	*Hg* (blau) 4357 λ
n_o	1·654	1·658	1·662	1·675
n_{ao}	1·484	1·486	1·488	1·494
$n_o - n_{ao}$	0·170	0·172	0·174	0·181

Äthoxybenzal-amino-α-methylzimtsäure-äthylester (optisch-positiv):

	Li (rot) 0·0006708	*Na* (gelb) 5893	*Hg* (grün) 5461	*Hg* (blau) 4357 λ
n_o	1·513	1·520	1·529	1·551
n_{ao}	1·873	1·914	1·935	2·170
$n_{ao} - n_o$	0·360	0·394	0·406	0·619

Die Kristalle bewegen sich beim Wachstum, fliessen bei Berührung zusammen, kommen senkrecht zum Rande von Luftblasen sehr rasch zur Längenentwicklung, werden dort anderseits auch zur Ausbreitung angesaugt und geben schliesslich zwischen Objektträger und Deckglas ein dem Dünnschliff des Marmors gleichendes, doch noch flüssiges Gebilde[2]). Dieselben Stoffe liefern dann ausser den optisch anisotropen kr. fl. Formen die bekannten festen, doppelbrechenden Kristalle, die gewöhnlich von niederer Symmetrie sind (rhombisch, monoklin, triklin).

Verschiedene Grade kr. fl. Ordnung der Moleküle.

Kr. feste, kr. fl. und amorphe bzw. optisch isotrope Formen sind abgegrenzt durch scharfe Übergangspunkte, Erstarrungs- oder Schmelzpunkte, genau so wie Eis und Wasser (F. Reinitzer 1888, Gattermann 1890, R. Schenck 1900—1905). Man erhält durch Bestimmung dieser Temperaturpunkte das Existenzgebiet der kr. fl. Phase (Tabelle 2) und bezeichnet die Phase nach einem Vorschlage von

[1]) Dorn und Lohmann, Ann. d. Physik (4) **29**, 533 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 357 (1906), Fig. 5.

O. **Lehmann** als **enantiotrop** kristallinisch flüssig[1]), falls die Temperaturpunkte sowohl beim Erhitzen der kr. festen Form als auch beim Erkalten der kr. fl. und der amorphen Schmelze zu erreichen sind.

kr. fest ⇄ kr. flüssig ⇄ am. flüssig
(2. Schmelzp.) (1. Schmelzp.)

Tabelle 2.

	1. Schmelzpunkt in Grad	2. Schmelzpunkt in Grad	Existenzgebiet (Differenz) in Grad	Zähigkeit (Wasser = 100)	
				kr. flüssig	am. flüssig
p-Azoxyzimtsäureäthylester	249	141	108	>900	zersetzt
Cholesterinbenzoat	178·5	145·5	33	890—620	420—218
p-Azoxybenzoesäureäthylester	120	114	6	860—470	350—270
p-Azoxyanisol	134	116	18	141—128	175—135
p-Methoxyzimtsäure	186	170	16	106—91	159—117
p-Azoxyphenetol	168	137	31	79—66	95—75

Die **Zähigkeit der kr. Flüssigkeiten** ist in der Tabelle 2 nach Messungen von **Rudolf Schenck**[2]) angegeben; sie bewegt sich zwischen sehr dünnflüssigen Formen von der Beweglichkeit des Alkohols und ganz zähflüssigen Formen von der Konsistenz eines Syrups oder sogar eines Harzes[3]); sie steigt mit sinkender Temperatur und ändert sich sprunghaft bei den Übergangspunkten.

Ein und derselbe Stoff kann mehrere kr. fl. Phasen verschiedener Zähigkeit und verschiedener Kristallform geben — 2 bis 5 flüssige Phasen sind beobachtet worden — so dass der Polymorphie bei festen Kristallen die nicht minder bedeutsame, doch ebenso rätselhafte **Polymorphie der Flüssigkeiten** an die Seite zu stellen ist. Die zäher flüssigen Formen neigen mehr zur Stäbchenbildung, erscheinen bei tieferer Temperatur und stehen den festen Kristallen näher; die dünner flüssigen Formen bilden vorwiegend optisch anisotrope Tropfen und stehen der amorphen Phase am nächsten; für Tropfen und Stäbchen ist oft charakteristisch ihre verschiedene Neigung, sich einachsig auf-

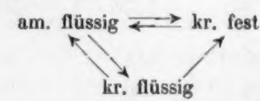
[1]) In dieser Abhandlung abgekürzt = en. kr. fl.
[2]) R. Schenck, Krist. Flüssigkeiten. Engelmann, Leipzig 1905.
[3]) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2046 (1908); R. Wilke, Diss., Halle 1909.

zurichten und zu ordnen zu den oben erwähnten flüssigen einachsigen Schichten. Zum Beispiel:

kr. fest ⇄	kr. fl. III ⇄	kr. fl. II. ⇄	kr. fl. I ⇄	am. fl.
	Stäbchen zähflüssig	Tropfen aufgerichtet dünnflüssig	Tropfen nicht aufgerichtet sehr beweglich	

Die Numerierung der Phasen und der Übergangspunkte nimmt ihren Ausgang von der amorphen Schmelze.

Bei sehr vielen kr. fl. Substanzen kann man das Existenzgebiet der kr. fl. Phase nicht bestimmen, denn diese erscheint nur beim Erkalten der amorphen Schmelze und nicht beim Aufschmelzen der kr. festen Form; die kr. fl. Form ist dann nach O. Lehmann monotrop[1]) in bezug auf die kr. feste Form:



Das Auftreten der kr. fl. Phase ist hier abhängig von der Überkühlung der amorphen Schmelze. Es gibt Stoffe, die nur bei stärkerer Überkühlung der amorphen Schmelze an kleinen Tröpfchen (ohne Deckglas) kr. fl. werden, und andere Stoffe, die einer Überkühlung in geringerem Masse bedürfen. Zahlenmässig lässt sich dieser Unterschied bis jetzt nicht fassen. Bei Wintertemperatur im ungeheizten Zimmer hat man mehr Aussicht, mo. kr. fl. Formen aufzufinden, als im Sommer.

Von besonderer Bedeutung für die Beziehungen zur molekularen Gestalt ist nun, dass ich den verschiedenen Grad oder die verschiedene Stärke des kr. fl. Zustandes, die Neigung der Stoffe beim Schmelzen oder Erstarren kr. fl. zu werden, unterscheiden und abstufen konnte. Hier bietet die chemische Kristallographie der Flüssigkeiten ein völlig neues Bild. Man kann Substanzen, die stark und schwach kr. fl. sind, unterscheiden[2]). Den höchsten Grad geben die en. kr. fl. Formen, einen niederen Grad haben die mo. kr. fl. Formen, und am niedrigsten stehen diejenigen Substanzen, welche nicht kr. fl. sind und nur unter besonderen Umständen der Mischung kr. fl. werden[3]). Innerhalb der enantiotropen Formen sind die kr. fl. Phasen mit grossem Existenzgebiet

[1]) Abgekürzt = mo.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2037 (1908).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1966 (1907).

die stärkeren, die mit kleinem Existenzgebiet die schwächeren. Man gewinnt auf dieser Grundlage die Möglichkeit, ungefähr quantitativ anzugeben, wie stark der kr. fl. Zustand ist, oder mit anderen Worten, wie gross die Neigung der durcheinander wirbelnden Moleküle zur kristallinischen anisotropen Ordnung im flüssigen Zustande ist. Dabei müssen die unvermeidlichen Einflüsse der variabeln Temperatur, Zähigkeit u. a. einstweilen beiseite bleiben. Auch kann die Wirkung von Beimischungen und Verunreinigungen der Substanzen auf den kr. fl. Zustand und auf das Existenzgebiet meist nicht gebührend eingeschätzt werden.

Die mo. Formen sind beim Vergleich mit den en. kr. fl. Formen die schwächeren, weil dieselben konstitutiven Änderungen in der Zusammensetzung der Moleküle, welche die en. zu mo. Formen herabdrücken, den kr. fl. Zustand auch völlig zum Verschwinden bringen können.

Im einzelnen lässt sich der verschiedene Grad des kr. fl. Zustandes etwa in folgender Weise kennzeichnen (Tabelle 3):

Tabelle 3.

Verschiedene Grade des optisch anisotropen kr. fl. Zustandes.

1. Die Substanz ist für sich nicht kr. fl., wird aber nach Mischung mit anderen Stoffen kr. fl.;
2. an kleinen überkühlten Tropfen mo. kr. fl.;
3. an grösseren Massen mo. kr. fl.;
4. an einer kr. festen Phase mo. kr. fl., an anderer en. kr. fl.; oder: mehrfach en. und mo. kr. fl.;
5. en. kr. fl. mit kleinem Existenzgebiet (bis 10°);
6. en. kr. fl. mit mittelgrossem Existenzgebiet (10—50°);
7. en. kr. fl. mit grossem Existenzgebiet (über 50°).

Bei zahlreichen Substanzen, die neben der Polymorphie im kr. fl. Zustande mehrere kr. feste Formen zeigen, ist mir aufgefallen, dass die festen Formen vorwiegend monotrop sind, auch dann, wenn die flüssigen Phasen enantiotrop zueinander oder zu der festen Phase stehen.

Das Auftreten mehrerer kr. fl. Phasen bei einer Substanz lässt sich als Zeichen besonderer Neigung zur kristallinen Ordnung nicht ansehen, wenn auch konstitutive Einflüsse (Doppelbindungen, Ester) dabei mitwirken mögen; bei der Beurteilung des kr. fl. Existenzgebietes wurde die Summe der einzelnen en. kr. fl. Existenzgebiete eingesetzt.

Die Bedeutung der „linearen" Struktur.

Hier eröffnet sich der Weg zur Ableitung der molekularen Gestalt aus dem kr. fl. Zustand.

Untersuchungen, die ich seit mehr als 18 Jahren im Gange halte, die das Gesamtgebiet anorganischer und organischer Verbindungen umspannen und zur Entdeckung von mehr als zweitausend kr. fl. Substanzen führten, haben ergeben, dass der kr. fl. Zustand sowohl von der räumlichen Gestalt des Moleküls als auch von energetischen Einflüssen abhängt. Die räumlichen Wirkungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass das Molekül möglichst langgestreckt und gradlinig gestaltet sein muss, um kr. fl. zu werden. Die energetischen Einflüsse äussern sich in verschiedener Weise, z. B. beim Vergleich von Salzen, Säuren und Estern, von Aminen und Amiden, von Substanzen mit einfacher und mehrfacher Bindung oder Ringen. Um energetische Einflüsse möglichst auszuschalten, habe ich zumeist indifferente, symmetrisch gebaute Substanzen ähnlicher Art zum Vergleich genommen. Man wird sich jedoch mit einzelnen Vergleichen nicht begnügen, sondern mehrere einander nahestehende Verbindungen auf ihren kr. fl. Zustand prüfen und zusammenstellen. Wenn es sich z. B. um ein Phenol handelt, so kann man seine verschiedenen Acylabkömmlinge (Acetyl, Carboxäthyl, Benzoyl, Anisoyl, Nitrobenzoyl usw.) darstellen, mikroskopisch auf kr. fl. Eigenschaften untersuchen, die kr. fl. Existenzgebiete mit verschiedenen Methoden bestimmen, so dass sich aus der Zusammenstellung vieler Verbindungen die Neigung des Phenols zur kr. fl. Ordnung ziemlich deutlich ableiten lässt. Bei primären aromatischen Aminen können die Arylidenverbindungen (Benzaldehyd, *p*-Tolylaldehyd, Zimtaldehyd, Anisaldehyd, *p*-Äthoxybenzaldehyd, Terephthalaldehyd, *p*-Azoxybenzaldehyd u. a.) oder (oft wirksamer) die acylierten Oxyazokörper — dargestellt durch Diazotierung, Kuppelung mit Phenol und durch Acylierung — herangezogen werden. Carbonsäuren bieten als solche oder in Form ihrer Alkalisalze und Ester geeigneten Stoff zur Untersuchung; versagt diese, so muss man die Carbonsäure auf dem Wege über das Säurechlorid mit *p*-Nitrophenol, *p*-Oxybenzoesäure, *p*-Dioxybiphenyl oder *p*-Nitranilin zu verbinden und weiterhin kr. fl. zu gestalten versuchen. Aldehyde sind mit Hydrazin, *p*-Phenylendiamin, Benzidin, *p*-Aminozimtsäureestern oder *p*-Aminobenzoesäureestern leicht zu charakterisieren. Alkohole lassen sich ebenso wie Phenole oder mittels *p*-Azoxyzimtsäurechlorid in kr. fl. Ester verwandeln. Nitroverbin-

dungen werden entweder in Amine oder in Azoxy- und Azokörper übergeführt. Auf allen Wegen stösst man auf kr. fl. Abkömmlinge!

Man kann nach diesen Versuchen die für die kr. fl. Form günstigste Gestalt der Moleküle ausdrücken durch eine gerade Linie. Jede Winkelbildung kürzere oder längere Verzweigung des Moleküls am Ende oder in der Mitte kann sich kr. fl. bemerkbar machen. Der optisch einachsigen Gestalt der flüssigen Kristalle entspricht annähernd die möglichst lineare Gestalt der Moleküle.

Als erstes Ergebnis dieser Methode zur Ableitung der molekularen Gestalt ist hervorzuheben, dass

die anorganischen Verbindungen

nicht linear gebaut sind und bisher kaum als anisotrop kr. fl. beobachtet wurden. Das von O. Lehmann viel behandelte Jodsilber ist in seiner regulären wie in der hexagonalen Form, wenn es gereinigt und vor Licht geschützt wird, nach Versuchen von Tubandt[1]) hart und fast spröde. Die angeblich kr. fl. Eigenschaften einiger Thalliumsalze[2]) haben sich als irrtümliche Beobachtungen erwiesen. Weiche und plastische Kristalle kommen unter den anorganischen Stoffen gleichwohl recht oft vor (Phosphor, Hornsilber, Eis, Steinsalz u. a.); aber optisch anisotrop flüssig in der Art, wie die organischen Verbindungen werden sie nicht. Die anorganischen Stoffe streben bei ihrer Gestaltung der Kugel zu, und selbst komplizierte Komplexverbindungen sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen chemischer Untersuchung mehr zentral als linear aufgebaut.

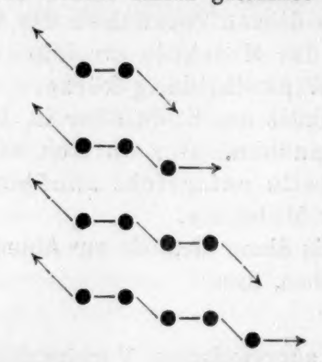
Die Kohlenstoffverbindungen

haben eine von den anorganischen Verbindungen wesentlich abweichende Gestalt. Hier lässt sich die seit Kekulé hypothetisch anerkannte kettenförmige Struktur der Moleküle durch Beziehung auf die kr. fl. Eigenschaften experimentell erkennen. Für das Kohlenstoffatom ist die Gestalt als Tetraeder auf chemischem und physikalischem Wege wohl begründet. Die Valenzrichtungen bilden einen Winkel von etwa 109°. Wenn sich mehrere Kohlenstoffatome verketten, so muss schon bei drei *C*-Atomen ein Winkel bemerkbar

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 527 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 641 (1910).

werden, während bei einer normalen Verkettung von vier C-Atomen die Enden der Kette wieder linear gerichtet sein können.



Man war früher im Zweifel, wie solche Ketten eigentlich gestaltet sind, zickzackförmig oder mehr spiralförmig[1]). Die Beziehungen zum kr. fl. Zustand entscheiden zu Gunsten der vorwiegend zickzackförmigen Gestaltung der Kohlenstoffketten. Man kann sich vorstellen, dass diese Molekülketten an sich die Möglichkeit haben, chaotisch alle möglichen Lagen anzunehmen, unter denen indessen die zickzackförmigen Lagen nach meinen Versuchen die häufiger auftretenden sind. Möglich ist, dass eine kleine Zahl solcher gerichteten Moleküle sich schon im amorphen Gebiet aneinander reihen, parallel stellen usw., doch eine kristallinische Flüssigkeit entsteht dadurch noch nicht. Da die Ordnung zum flüssigen Kristall sprunghaft erfolgt, so müssen sich beim Übergangspunkte die Moleküle in der Mehrzahl, wenn nicht alle bündelartig zusammenfinden (vgl. S. 250).

Aus Tabelle 4a ersieht man den Einfluss der Struktur von C-Ketten an einigen p-Azoxyzimtsäureestern und Cholesterylkohlensäureestern[2]).

Die verschieden gestalteten Esterketten sitzen hier am Ende des Moleküls. Man erkennt sehr deutlich den Einfluss der Verzweigung und Verlängerung der Ketten. Wird die unverzweigte Kette sehr lang (Cetyl, Oktyl), so ist sie offenbar zu beweglich und wackelig, um einen stärkeren kr. fl. Einfluss auszuüben; der kr. fl. Zustand wächst also nicht proportional der Kettenlänge. Bei weiterer Verlängerung der α-Seitenkette der Zimtester verschwindet der kr. fl. Zustand vollständig (α-Äthyl, α-Phenyl u. a.).

---

[1]) Vgl. H. Pauly, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **119**, 271 (1921).

[2]) O. Däumer, Diss., Halle 1912.

Tabelle 4a.

Ester	*p*-Azoxyzimtsäure Existenzgebiet	*p*-Azoxy-*α*-methyl-zimtsäure Existenzgebiet	Cholesterylkohlen-säure Existenzgebiet
Methyl ($-C$)	en. 36°	en. 1°	en. und mo. kr. fl.
Äthyl ($-C-C$)	en. 107°	en. 29—30°	en. 20°
n. Propyl ($-C-C-C$)	en. 119°	en. 55°	en. 6—10°
Allyl ($-C-C=C$)	en. 112°	en. 43°	—
iso-Propyl $\left(-C<{C \atop C}\right)$	en. 35°	nicht kr. fl.	—
n. Butyl ($-C-C-C-C$)	en. 103°	en. 42°	en. 18°
iso-Amyl $\left(-C-C-C<{C \atop C}\right)$	en. 42°	mo. kr. fl.	mo. kr. fl.
akt. Amyl $\left(-C-C<{C-C \atop C}\right)$	mo. kr. fl.	mo. kr. fl. a. kl. Tropfen	mo. kr. fl.
n. Oktyl ($-C-(C-C-C)_2-C$)	en. 81°	en. 26°	—
Cetyl ($-C_{16}H_{33}$)	en. 35°	en. 8°	—

Den Einfluss von Methyl und Äthyl als Ester im Zusammenhang mit *α*- und *β*-Methyl zeigen die Abkömmlinge der *p*-Aminozimtsäure in Tabelle 4b:

Tabelle 4b.

Aryliden-*p*-aminozimtsäureester.

Aryliden:	Ester	—	*α*-Methyl	*β*-Methyl
p-Methoxy-benzal:	Methyl	en. kr. fl. 22°	schwach mo. kr. fl.	mo. kr. fl.
	Äthyl	en. kr. fl. 32°	en. kr. fl. 6°	mo. kr. fl.
p-Äthoxy-benzal:	Methyl	en. kr. fl. 59°	en. kr. fl. 47° und mo. kr. fl.	en. kr. fl. 3° und mo. kr. fl.
	Äthyl	en. kr. fl. $<46°$	en. kr. fl. 48° und mo. kr. fl.	en. kr. fl. 3°

Das *β*-Methyl drückt hier den kr. fl. Zustand wesentlich stärker herab als das *α*-Methyl. Zur Deutung könnte man sich ein stäbchenförmiges Molekül 1 in Richtung der Längsachse schwimmend und an einem andern Molekül 2 gleicher Art seitlich ein Steuer angebracht denken, das im einen Falle ziemlich am Ende des Stäbchens *α*, im andern Falle mehr in der Mitte desselben sitzt *β*. Dann ist ohne weiteres klar, dass Mol 2 sich leichter drehen muss als Mol 1 und dadurch leichter in molekulare Unordnung gerät als 1. Wird jetzt jedes

der Stäbchen α und β am Steuer angehalten, so beschreibt β den kleineren, α den grösseren Kreis; α dreht sich also langsamer als β und bewahrt somit leichter Richtung und Ordnung als β.

Die Äthylester sind meist stärker kr. fl. als die Methylester, doch gibt es auch Ausnahmen: p-Äthoxyzimtsäure ist schwächer en. kr. fl. als p-Methoxyzimtsäure, und der Äthylester der p-Azoxy-β-methylzimtsäure ist mo. kr. fl., während der Methylester en. kr. fl. (13°) erscheint. Solche Abweichungen lassen sich einstweilen nicht deuten[1]). Dass gerade nur die α-Alkylzimtester dazu kommen, optisch leere, völlig klare flüssige Kristallschichten im einachsig aufgerichteten Zustande zu geben, könnte eine Äusserung der Nebenachsen sein, doch auch eine Folge der deutlich sichtbaren besonderen Neigung zur Überkühlung der kr. fl. Phase.

Von grösserer Wirkung ist die Kohlenstoffkette, wenn sie in der Mitte des Moleküls zwischen zwei Benzolkernen liegt. Die Verkettung der Benzolkerne (C_6) miteinander zu Biphenylderivaten ergibt stark kr. fl. Äusserungen; bei Zwischenschaltung eines C-Atoms sind dagegen alle kr. fl. Eigenschaften verschwunden; bei Einführung von zwei C-Atomen treten sie wieder auf. Erschwert wird die genaue Messung der Übergangspunkte durch Zersetzlichkeit der Substanzen bei höherer Temperatur (Tabelle 5)[2]).

Tabelle 5.

$Ar.CH{=}N{-}C_6H_4 \ldots . C_6H_4{-}N{=}CH.Ar.$

$Ar.CH=$ pp'-Diamino-	$C_6{-}C_6$ Biphenyl	CH_2 / C_6 C_6 Diphenylmethan	CH_2 C_6 / C_6 CH_2 Dibenzyl
Benzal:	en. 26°	nicht kr. fl.	mo.
Zimtal:	en. > 30°	nicht kr. fl.	en. 5°
p-Methylbenzal: . . .	en. > 119°	nicht kr. fl.	en. 98°
Anisal:	en. > 120°	nicht kr. fl.	en. > 145°
p-Nitrobenzal: . . .	en. > 100°	nicht kr. fl.	en. > 60°

Bei längeren Ketten steigen die kr. fl. Eigenschaften bei gerader C-Zahl und fallen bei ungerader C-Zahl entsprechend

1) Die Art der Synthese ist hier oft von Einfluss, und die Möglichkeit, dass Gemische von Isomeren vorgelegen haben, gerade bei den Zimtsäuren zu berücksichtigen.

2) > 100° bedeutet (Tabelle 5), dass der Übergangspunkt kr. fl. ⟶ am. fl. bis zu diesem Temperaturgebiet noch nicht erreicht war. Das Existenzgebiet ist somit grösser als 100°.

der durch den Valenzwinkel des Kohlenstofftetraeders bedingten Zickzacklinie (Tabelle 6). Mit wachsender Verlängerung der *C*-Kette wird der Einfluss der Winkelbildung schwächer.

Tabelle 6.

$Ar \,.\, CH = N—C_6H_4 \,.\,.\,.\,.\, C_6H_4—N = CH \,.\, Ar.$

C_6	C_6	C_6	C_6	C_6
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
C_6	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
	C_6	CH_2	CH_2	CH_2
		C_6	CH_2	CH_2
			C_6	CH_2
				C_6
nicht kr. fl.	stark kr. fl.	nicht kr. fl.	mittelstark kr. fl.	kaum kr. fl.

Ein Auf- und Niedersteigen der kr. fl. Eigenschaften erfolgt auch in der Reihe der homologen Aryliden-*p*-aminokarbonsäuren:

$Ar \,.\, CH = N \,.\, C_6H_4 \,.\, COOH$ (mittel stark kr. fl.);

$Ar \,.\, CH = N \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$ (nicht kr. fl.);

$Ar \,.\, CH = N \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$ (schwach kr. fl.).

In dieser Reihe steht die gerade bzw. ungerade Zahl der Kettenglieder zwischen Phenyl und Carboxyl.

Die Wirkung einfacher und mehrfacher Bindung

zeigen die folgenden Tabellen 7 und 8.

Beim Vergleich der Abkömmlinge der Hydrozimtsäure mit denen der Zimtsäure in Tabelle 7 ergibt sich ganz allgemein, dass die Doppelbindung in letzterer Säure den kr. fl. Zustand verstärkt oder hervorruft. Die Tabelle 7 zeigt zugleich den antikristallin-flüssigen Einfluss der Esterifizierung der Säure: Die freie Säure ist viel stärker kr. fl. als der Ester; doch wird die Säure in der Hitze leichter zersetzt und ist daher der genaueren Bestimmung des Existenzgebietes der kr. fl. Phase weniger zugänglich. Die Verzweigung des Moleküls in Cuminaldehyd- und Piperonalabkömmlingen wirkt schwächend ein.

Tabelle 7.

$Ar.CH =$ *p*-amino-		$C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$ Hydrozimtsäure	$C_6H_5.CH=CH.COOH$ Zimtsäure
Benzal-	säure	nicht kr. fl.	en. kr. fl. (zersetzt)
p-Methylbenzal-	säure	nicht kr. fl.	en. kr. fl. (zersetzt)
p-Methylbenzal-	methylester	nicht kr. fl.	en. u. mo. kr. fl.
p-Methylbenzal-	äthylester	nicht kr. fl.	en. kr. fl. 14°
Cuminal-	säure	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.
p-Anisal-	säure	en. kr. fl. etwa 25° (zersetzt)	en. kr. fl. etwa 60° (zersetzt)
p-Anisal-	methylester	mo. kr. fl. a. kl. Tropfen	en. kr. fl. 22°
p-Anisal-	äthylester	? kr. fl.	en. kr. fl. 31°
p-Äthoxybenzal-	säure	en. kr. fl. etwa 20° (zersetzt)	en. kr. fl. > 20° (zersetzt)
p-Äthoxybenzal-	methylester	mo. kr. fl.	en. kr. fl. 59°
p-Äthoxybenzal-	äthylester	mo. kr. fl.	en. kr. fl. 47°
Piperonal-	säure	nicht kr. fl.	zersetzt
Piperonal-	methylester	nicht kr. fl.	mo. kr. fl.
Piperonal-	äthylester	nicht kr. fl.	mo. kr. fl.
p-Nitrobenzal-	säure	nicht kr. fl. (zersetzt)	en. kr. fl. (zersetzt)
Terephtalaldehyd-	bisäthylester	schwach en. kr. fl.	en. kr. fl. > 136°
p-Azoxybenzal-	äthylester	en. kr. fl. 8°	en. kr. fl. 107°

Tabelle 8.

$$Ar.CH=N-C_6H_4 \ldots . C_6H_4-N=CH.Ar.$$

$Ar.CH=$ *pp'*-diamino-	$-CH_2-CH_2-$ Dibenzyl	$-CH=CH-$ Stilben	$-C\equiv C-$ Tolan
Benzal:	mo.	en. 74°	en. 54°
Anisal:	en. 145°	en. > 145°	en. > 145°
p-Äthoxybenzal: . . .	en. 148°	en. > 145°	en. 135°
p-Methylbenzal: . . .	en. 98°	en. > 100°	en. > 100°
m-Nitrobenzal: . . .	nicht kr. fl.	en. 62°	en. 15°
p-Nitrobenzal: . . .	en. > 70°	en. > 70°	en. > 30°

Die Doppelbindung macht in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen das Molekül geradliniger, oder sie beschränkt wenigstens die Möglichkeit der molekularen Drehung und verstärkt damit den kr. fl. Zustand. Charakteristisch ist der Einfluss der Meta-Nitrogruppen

an den Enden der Kette (Tabelle 8), welcher um so stärker hervortritt, je schwächer das Mittelstück des Moleküls kr. fl. wirkt. Man kann mit Hilfe solcher von der geraden Linie ablenkender Endsubstituenten (Steuer) eine besondere Methode zur Schätzung des kr. fl. Grades entwickeln.

Auch bei Cholesterinabkömmlingen zeigt sich der Einfluss der Doppelbindung: das ungesättigte Cholesterylbenzoat hat im kr. fl. Zustand ein Existenzgebiet von 33°, das (durch Hydrierung mittels Platinmohr entstehende) Cholestanolbenzoat dagegen von 19·5° (I. Schmelzpunkt 157°; II. Schmelzpunkt 137·5°).

Die stereoisomeren Stilbenabkömmlinge wurden bisher nicht geprüft. Die angeführten sind die trans-Verbindungen. Dagegen hat Stoermer[1]) die stereoisomere *p*-Methoxyzimtsäure geprüft und in völliger Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, dass die niedrig schmelzende cis-Form von winkelförmiger Gestalt nicht kr. fl. ist.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3OC_6H_4-C \\ \| \\ C-COOH \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_4OCH_3 \\ | \\ C \\ \| \\ H\;\; C-HOOH \\ | \\ H \end{array}$$

Trans-Form
Schmelzpunkte 170° und 186°
en. kr. fl.[2])

Cis-Form
Schmelzpunkt 65°
nicht kr. fl.

Die dreifache Bindung in den Tolanabkömmlingen äussert sich etwas schwächer als die doppelte Bindung. Ich möchte daraus schliessen, dass die dreifache Bindung das Molekül nicht so gradlinig macht, wie man im Acetylenmodell gewöhnlich annimmt, wenn man die Tetraederflächen aufeinander legt. Vermutlich liegen die Valenzen zum Teil ungebunden am Kohlenstoff

$$\leftarrow C{=}C \rightarrow$$
$$/ \qquad \backslash$$

Die energetischen Einflüsse wirken überall mit auf die kr. fl. Eigenschaften ein, denn man findet ähnliche Verhältnisse beim Vergleich einfacher, doppelter und dreifacher Bindung auch in der Zirkularpolarisation (H. Rupe) und Lichtabsorption (H. Ley).

Wie die Doppelbindungen, so verstärken auch Ringe den kr. fl. Zustand und zwar der Sechsring mehr als der Fünf- und Siebenring,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 639 (1911).
[2]) Van Romburgh, Verh. d. Akad. d. Wiss., Amsterdam (1900).

scheinbar in Anlehnung an die gerade und ungerade Zahl der Ringglieder [α-ungesättigte Ringketone[1]), Piperazinabkömmlinge[2])].

Sehr zahlreich sind die Beobachtungen über den

Einfluss der Substituenten am Benzol[3]).

Hier ist die Parastellung die ausschlaggebende für den kr. fl. Zustand. Endständig wirken Meta- und Orthosubstituenten wie ein Steuer, schwächen die kr. fl. Eigenschaften je nach dem Grade des kr. fl. Beschaffenheit des Gesamtmoleküls. Bei mittelständiger Meta- und Orthosubstitution lässt sich der kr. fl. Zustand auch dann kaum erzwingen, wenn man die Enden des Moleküls in der Pararichtung stark verlängert. Man erkennt an dem Benzolsechseck ohne weiteres, dass Ortho- und Metasubstitution das Molekül winkelförmig machen, und dass nur die Parasubstituenten linear gerichtet sind. Die Natur der Radikale als ungesättigte oder gesättigte, als positive oder negative ist dabei ziemlich belanglos, und man darf aus diesem Verhalten der Benzolsubstitutionsprodukte einen Beweis für das Vorwalten räumlicher Verhältnisse entnehmen. Eine Ausnahme hierzu bieten die Salicylaldehydverbindungen mit freiem OH, welche zuweilen überraschend günstig wirken. Von besonderen Einflüssen beherrscht werden die Alkalisalze der Karbonsäuren, z. B. metatoluylsaures Natrium, m-Brombenzoesaures Natrium u. a. welche en. kr. fl. sind trotz der Metasubstitution[4]) (S. 234).

Valenzwinkel an dreiwertigem Stickstoff, zweiwertigem Schwefel und Sauerstoff.

Nachdem die durch die Tetraedergestalt des Kohlenstoffs bedingte Form der Kohlenstoffketten in ziemliche Übereinstimmung mit den kr. fl. Eigenschaften gebracht war, entstand die Frage nach dem Einfluss anderer Elemente, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, auf den kr. fl. Zustand. Für den dreiwertigen Stickstoff hat man bereits aus den Isomerieverhältnissen der Oxime gefolgert, dass die Valenzen ähnlich denen des Kohlenstoffs im Raum winkelförmig gerichtet sind. Bei zweiwertigem Sauerstoff und Schwefel war eine experimentelle Beantwortung der Frage früher nicht möglich, ob die Valenzen am Sauerstoff und Schwefel sich linear oder winkelförmig äussern.

1) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2261 (1921).
2) R. Kühnemann, Diss., Halle 1922.
3) Vorländer, Kristall. flüssige Substanzen. Stuttgart, Ferd. Enke (1908).
4) Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3120 (1910).

Die Untersuchung kr. fl. organischer *N*-, *O*- und *S*-haltiger Verbindungen bringt hier eine Entscheidung. Die Tabellen 10 und 11 lehren, dass Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel den kr. fl. Zustand in gleichem Sinne beeinflussen können, wie der Kohlenstoff (vgl. Tabelle 5 und 6).

Tabelle 10.

$Ar.CH{=}N-C_6H_4\ldots C_6H_4-N{=}CH.Ar.$

$Ar.CH=$ / p'-diamino-	C_6-C_6 Biphenyl	$C_6(NH)C_6$ Diphenylamin	$C_6(NH)C_6CH_2$ Benzylanilin	$C_6(S)C_6$ Diphenylthioäther	$C_6(O)C_6$ Diphenyläther	$C_6(O)C_6CH_2$ Benzylphenyläther
zal-	en. 26°	nicht kr. fl.	schwach mo.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.	mo.
tald-	en. > 30°	nicht kr. fl.	mo.	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.	mo.
lethylbenzal- .	en. > 119°	schwach mo.	en. 11°	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.	en. 82°
sal-	en. > 120°	mo.	en. > 114°	nicht kr. fl.	nicht kr. fl.	en. 90°
itrobenzal- . .	en. > 100°	mo.	en. 12°	nicht kr. fl.	mo.	en. 64°

Bei der Einschaltung eines Stickstoff-, Schwefel- bzw. Sauerstoffatoms zwischen die beiden Benzolkerne (Tabelle 10) verschwinden die kr. fl. Eigenschaften ebenso wie beim Kohlenstoff (Tabelle 5), und sie steigern sich sofort bei Einschaltung eines zweiten Elementes. Dass beim Stickstoff die analogen Azo- und Azoxyabkömmlinge stark kr. fl. sind (ebenso wie beim Stilben), bedarf kaum der Erwähnung. Azoxyverbindungen sind etwas kräftiger kr. fl. als Azoverbindungen, und Säureamide zuweilen stärker als Alkylamine. Man könnte die Azoxyverbindungen den Säureamiden an die Seite stellen:

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N- \qquad -NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}- ,$$

wenn nicht der günstige Einfluss der Ringschliessung auf den kr. fl. Zustand[1]) ebensowohl die Ringformel

$$-N-N- \text{ (über } O \text{ verbrückt)}$$

für die Azoxykörper möglich machte. Säureester mit der Gruppe $-O-CO-$ sind meist kräftiger kr. fl. wirksam als Säureamide mit $-NH-CO-$.

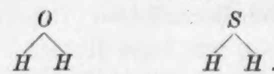
Bei weiterer Verlängerung der Kette durch Stickstoff bzw. Sauerstoff kommt die Zickzacklinie zutage wie dei den Kohlenstoffketten (Tabelle 11 wie Tabelle 6).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2261 (1921).

Tabelle 11.

C_6 O C_6 C_6 NH C_6	C_6 O CH_2 C_6 C_6 NH CH_2 C_6	C_6 O CH_2 [1] O C_6	C_6 O CH_2 CH_2 O C_6 C_6 NH CH_2 CH_2 NH C_6	C_6 O CH_2 CH_2 CH_2 O C_6 C_6 NH CH_2 CH_2 CH_2 NH C_6
nicht od. schwach kr. fl.	ziemlich stark kr. fl.	nicht od. schwach kr. fl.	mittelstark kr. fl.	schwach kr. fl.

Das Ergebnis ist, dass zweiwertiger Sauerstoff und Schwefel den Stickstoff wie den Kohlenstoff räumlich vertreten können. Alle diese Elemente haben nicht linear, sondern winkelförmig gerichtete Valenzen. Für Wasser und Schwefelwasserstoff ist eine winkelförmige Gestalt die wahrscheinlichste[2]:



Schätzungsweise kann man aus einer Anzahl von Abkömmlingen des Diphenyläthers, Diphenylthioäthers und Diphenylamins ableiten, dass der Winkel am Sauerstoff und Schwefel annähernd ebenso gross oder spitzer ist, als der Valenzwinkel am Kohlenstofftetraeder (109°), während er beim Stickstoff etwas stumpfer zu sein scheint. Doch ändern sich diese Verhältnisse wohl etwas je nach der Belastung der Elemente mit anhaftenden Radikalen.

Bei Verkettung von zwei Schwefelatomen zu Disulfiden (Bis-Aryliden-*pp'*-diaminodiphenyldisulfid), denen auf Grund des chemischen Verhaltens die Formel $C_6—S—S—C_6$ zugeschrieben wird, liessen sich im Widerspruch hiermit kr. fl. Eigenschaften nicht nachweisen[3]. Sulfosäuren, Sulfone und Thioketone erwiesen sich bisher als wenig geeignet zur kr. fl. Synthese. Dagegen lassen sich aus Dehydrothio-*p*-toluidin durch Kondensation mit Aldehyden

[1]) Das entsprechende *p*-Diamino-methylenanilin ($NH_2.C_6H_4NH.CH_2.NHC_6H_4.NH_2$) liess sich bisher nicht darstellen.

[2]) Vorländer, Physik. Zeitschr. **21**, 590 (1920); F. H. Weber, Diss., Halle 1914; vgl. Rubens und Hettner, Verh. d. d. Physik. Ges. **18**, 154 (1916); Ann. d. Physik **55**, 545 (1918).

[3]) Nach Versuchen von H. Ottensmeyer.

oder durch Diazotierung und Kuppelung mit Phenolen zahlreiche kr. fl. Substanzen darstellen.

Setzt man die winkelförmigen Sauerstoff- und Stickstoffatome in die Strukturformeln der Äther, Ester, Amine und Amide ein, so lässt sich das kr. fl. Verhalten der Verbindungen manchmal in gute Übereinstimmung bringen. Begreiflich wird, dass man sehr viele kr. fl. Abkömmlinge mit *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxybenzaldehyd, aber durchaus nicht mit *p*-Phenoxybenzaldehyd u. a. darstellen kann, was früher völlig rätselhaft war[1]. Begreiflich wird, warum Azine der *p*-substituierten aromatischen Aldehyde, Anisaldazin usw. leicht kr. fl. werden, aber nicht Phenylhydrazone derselben Aldehyde; sogar das *pp'*-Bishydrazinobiphenyl liefert im Gegensatz zum kürzeren Benzidin mit Aldehyden nicht oder nur sehr schwach kr. fl. Hydrazone[2] wegen der Kette von drei Gliedern —*CH*=*N*—*NH*—. Begreiflich wird, dass wohl zahllose Azokörper kr. fl. sind, aber vergeblich sucht man bei den Diazoamidoverbindungen nach kr. fl. Schmelzen. Ferner lässt sich veranschaulichen, warum Äthoxyverbindungen und Äthylester meist stärker kr. fl. sind als die entsprechenden Methylverbindungen. — Jedoch, man findet überall Abweichungen, die immer wieder dartun, wie die molekularen Verhältnisse in Wirklichkeit viel verwickelter sind, als wir sie zur Zeit erschauen können.

Valenzrichtungen am zweiwertigen Quecksilber.

Gemeinsam mit R. Urban[3] habe ich die Frage zu beantworten versucht, ob die Valenzen des zweiwertigen Quecksilbers ähnlich wie die der Nichtmetalle einen Winkel bilden. Wir benutzten zur Untersuchung die durch Pesci[4] und Dimroth[5] bekannt gewordenen aromatischen Quecksilberverbindungen, *p*-Aminophenylquecksilbersalze und *pp*-Diaminodiphenylquecksilber (*p*-Quecksilberanilin), welche sich nach unseren Versuchen mit aromatischen Aldehyden kondensieren lassen, z. B.:

$$Ar.CH = N.C_6H_4.Hg.Cl$$
$$Ar.CH = N.C_6H_4.Hg.C_6H_4.N = CH.Ar.$$

Die so erhaltenen neuen *Hg*-Verbindungen sind unmittelbar mit den oben angeführten Abkömmlingen des *pp*-Diamino-diphenylmethans

[1] E. Wolferts, Diss., Halle 1909.
[2] K. Kohlhardt, Diss., Halle 1921.
[3] Diss., Halle 1921.
[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 208 (1897).
[5] Habilit.-Schr., Tübingen 1900; Ber. d. d. chem. Ges. **35**, II, 2032 (1902).

oder Diphenyläthers zu vergleichen, und sie ergaben überraschend stark kr. fl. Eigenschaften (Tabelle 12). Sogar die Benzalverbindung des *p*-**Quecksilberanilins** ist en. kr. fl., während die meta-Nitrobenzalverbindung nicht kr. fl. auftritt.

Man kann daraus folgern, dass die Valenzen am zweiwertigen Quecksilber wesentlich anders, vielleicht nahezu linear gerichtet sind und sich energetisch anders betätigen, als die Valenzen an den Nichtmetallen.

Leider sind diese Quecksilberverbindungen alle mehr oder weniger empfindlich in der Hitze, so dass die kr. fl. Phasen sich nicht lange halten und die Bestimmung der Existenzgebiete ungenau wird.

Tabelle 12.

Kondensiert mit	p-$H_2N.C_6H_4.Hg.C_6H_4.NH_2$			p-$H_2N.C_6H_4.O.C_6H_4.NH_2$	
	Eigenschaften	Schmelzpunkt in Grad	Existenzgebiet in Grad	Eigenschaften	Schmelzpunkt in Grad
Benzaldehyd	weisse Blättch. en. kr. fl.	II. etwa 180 I. „ 184	4	nicht kr. fl.	181
Zimtaldehyd	hellg. Blättch. en. kr. fl.	II. 208 I. 269	61	nicht kr. fl.	210
p-Tolylaldehyd . . .	gebl. Blättch. en. kr. fl.	II. 217 I. 229	12	nicht kr. fl.	206
Anisaldehyd	weisse Blättch. en. kr. fl.	II. 207—209 I. etwa 285	76	nicht kr. fl.	235
p-Äthoxybenzaldehyd .	Blättchen en. kr. fl.	II. 204 I. etwa 272	68	nicht kr. fl.	217
p-Nitrobenzaldehyd. .	hellgelbes kr. Pulver en. kr. fl.	II. 234—236 I. 241 (?)	?	mo. kr. fl.	193
m-Nitrobenzaldehyd .	gelbliches kr. Pulver nicht kr. fl.	175—178	—	nicht kr. fl.	—

Von den beiden Formen der *p*-**Aminophenylquecksilbersalze**, den amorphen und kristallisierten, geben nur letztere kr. fl. Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden (Tabelle 13), die indessen bedeutend schwächer kr. fl. sind als die Produkte aus *p*-Quecksilberanilin (Tabelle 12). Die Benzalverbindungen sind hier nicht kr. fl.

Tabelle 13.

Kondensiert mit	kr. Acetat $p\text{-}H_2N.C_6H_4.HgOCO.CH_3$	kr. Chlorid $p\text{-}H_2N.C_6H_4.Hg.Cl$
Benzaldehyd	weisse Nädelchen, Schmelzpunkt 165°; nicht kr. fl.	weisse Blättchen, Schmelzpunkt 257—259° unter Zersetzung; nicht kr. fl.
Zimtaldehyd	gelbes kr. Pulver, Schmelzpunkt gegen 174°; nicht kr. fl.	gelbliche Blättchen, Schmelzpunkt II: 255°, I: gegen 265° unter Zersetzung; en. kr. fl.
Anisaldehyd	weisse Blättchen, Schmelzpunkt II: 176—177°, I: etwa 180°; en. kr. fl.	weisse Blättchen, Schmelzpunkt II: 274°, I: unter Zersetzung; en. kr. fl.

Die Gestalt des Benzols.

In der Erörterung über den Feinbau des Benzols sind die kr. fl. Eigenschaften der Benzolabkömmlinge berufen, ein bedeutsames Wort mitzusprechen. Die Sonderstellung, die den Parasubstituenten bei der Bildung der flüssigen Kristalle zukommt, lässt die Auffassung begründet erscheinen, dass die Gestalt des Benzols infolge der Parasubstitution nicht mehr einem regulären Sechseck entspricht, sondern linear verzerrt ist, etwa im Sinne der Formeln:



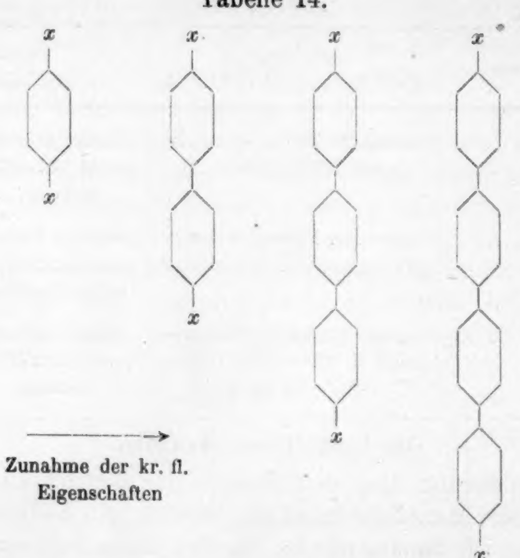
gewöhnliches Benzol para-substituiert.

Bei unmittelbarer Verkettung mehrerer Benzolkerne in Parastellung wächst nach Versuchen, die ich mit Erich Fischer und Emil Mauerhoff durchführte, der kr. fl. Grad mit zunehmender Zahl der Benzolkerne ohne Rücksicht auf eine gerade oder ungerade Zahl der Benzolkerne. Die Valenzrichtung in den Para-Substitutionsprodukten fällt demnach in eine Linie und ist nicht winkelförmig — ein für die Beurteilung der energetischen Struktur des Benzols wichtiges Ergebnis (Tabelle 14).

Die Zunahme der kr. fl. Eigenschaften bei Verlängerung der Kette ist so kräftig, dass es beim Dibiphenyl (mit vier Benzolringen) keiner „langen" Substituenten x in Parastellung bedarf: die schlichten Gruppen NO_2 und NH_2 erzeugen bereits en. kr. fl. Formen.

Bei der in Tabelle 14 gezeichneten Lage ist die lineare Anordnung ohne weiteres ersichtlich. Anders könnten dieselben Ketten bei seitlicher Betrachtung aussehen, zumal wenn man an Stelle des „ge-

Tabelle 14.



wöhnlichen" Sechsecks andere Benzolmodelle einsetzt. Bei der Formel Kekulés, die von manchem noch heute für die beste gehalten wird, entsteht bei der Verkettung ein stumpfer Winkel, der ganz unmöglich ist. In dem Benzolmodell von Sachsse[1]), dem auch J. Thieles Formel[2]) mit fünfwertigem Kohlenstoff nahesteht, erleiden die Paravalenzrichtungen eine parallele Verschiebung, fallen also nicht in eine Linie. Derselbe Fall tritt ein, wenn man die sechs *C*-Atome zickzackförmig im Ring oder nach Art eines Segnerschen Rades anordnet [J. Stark[3]), H. Pauly[4])]. Solche Anordnungen bieten den Vorteil, dass die *C*-Atome sich zwanglos, ohne Spannung, zum Ring schliessen lassen; sie sind aber trotzdem zu verwerfen, wenn man die oben erörterte Verkettung berücksichtigt. Die parallele Verschiebung hat nämlich zur Folge, dass die Mittelebene des Ringes mit der Valenzrichtung der Parabindungen einen stumpfen Winkel bildet:

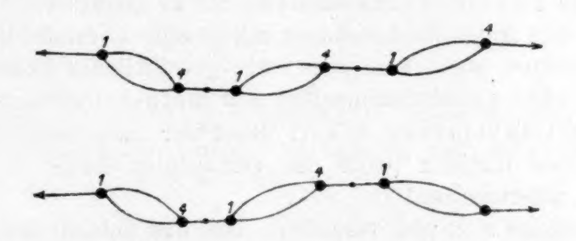


Parallele Verschiebung der Paravalenz-Richtungen.

---

[1]) Ber. **21**, 2530 (1888); **23**, 1363 (1890); Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 185 (1893).
[2]) Ann. d. Chemie **308**, 213; **311**, 194.
[3]) Elektrizität im chemischen Atom, S. 111, Hirzel, 1915.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie II, **98**, 122 (1918).

Werden jetzt mehrere solche Gebilde aneinander gekettet wie im *p*-Diphenylbenzol und *p*-Dibiphenyl, so entstehen gekrümmte oder zickzackförmige Ketten, die den aliphatischen Ketten räumlich verwandt sind:



Mit solchen Formeln lassen sich aber die kr. fl. Eigenschaften der aromatischen Ketten mit ihrem annähernd stetigen Anwachsen des kr. fl. Zustandes von zwei zu drei und zu vier Gliedern nicht in Übereinstimmung bringen. Ich halte demnach eine plane, scheibchenartige Gestalt des Benzols, in der die sechs Valenzrichtungen mit den sechs *C*-Atomen des Ringes ungefähr in eine einzige Ebene fallen, für die wahrscheinlichste, denn nur dann ist die Paraverkettung möglichst linear[1]).

Die stetige Zunahme der kr. fl. Eigenschaften, die wir in der Kette der aromatischen Polyazoverbindungen

$$p\text{-}C_6H_5 . N{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N \ldots C_6H_5$$

und der Poly-*p*-oxybenzoylverbindungen (vgl. S. 238 f.) festgestellt haben, liesse sich gleichfalls zugunsten dieser Benzolformel anführen. Verzerrungen der mannigfachsten Art sollen dabei nicht ausgeschlossen sein[2]).

Die Moleküle als Dipole.

Unter den aliphatischen Verbindungen bedingt der weiche und plastische Charakter der noch festen Kristalle langkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe, höherer Alkohole, Äther, Ketone und Fettsäuren nicht die Existenz besonderer optisch anisotroper kr. fl. Phasen. Diese erscheinen vielmehr bei den wasserfreien Salzen der Karbonsäuren, zumal den Alkalisalzen von der Buttersäure an auf-

---

1) Auch die gitterförmigen Benzolderivate (siehe unten) lassen sich am besten bei Annahme der Scheibenformel aufbauen.

2) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 263 (1919).

wärts[1]). Die langen aliphatischen Kohlenstoffketten sind wohl im allgemeinen zu wenig starr, die Mannigfaltigkeit der Raumgestaltung ist zu gross, um eine bestimmte Ordnung im flüssigen Zustande zu ermöglichen. So muss durch die Salzbildung ein spezifischer, ordnender Faktor hinzukommen, der in geringerem Grade auch schon bei den freien Karbonsäuren mitspricht. Übermächtig erscheint dieser Salzfaktor, wenn man sieht, wie gewöhnliches benzoesaures Natrium (ohne para-Substituenten) und meta-brombenzoesaures oder meta-toluylsaures Alkali (trotz der meta-Substitution) isobuttersaures Kalium (trotz der verzweigten Kette) in der Hitze en. kr. fl. aufschmelzen!

Man könnte sich nun vorstellen, dass das Molekül der Alkalisalze bzw. Säuren durch den Gegensatz oder durch die Bindungsspannung zwischen dem Alkali bzw. Wasserstoff und dem Säurerest zum Dipol besonders stark entwickelt wird, und dass die polare Beschaffenheit überhaupt die Entstehung kristalliner Flüssigkeiten verursacht. Ich habe diese Vorstellung im Jahre 1910 zu begründen versucht[2]), und unabhängig davon hat sie zum Ausgang für theoretisch physikalische Betrachtungen und Rechnungen gedient (M. Born, C. W. Oseen).

Zur experimentellen chemischen Bearbeitung eignen sich die aliphatischen Verbindungen nicht. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den *p*-disubstituierten Benzolderivaten. Hier hätte man erwarten dürfen, dass der polare Gegensatz im Molekül durch gegen-

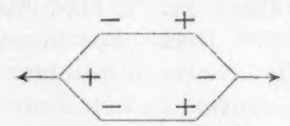
---

[1]) Vorländer, Ber. **43**, 3120 (1910). Nicht anerkennen kann ich die Angaben O. Lehmanns über die kr. fl. Eigenschaften des „Ammoniumoleathydrats" und ähnlicher Seifen, die mit Wasser geschmolzen kristallinische Flüssigkeiten geben sollen. Was O. Lehmann da beschrieben, beobachtet und photographiert hat, sind zum Teil Suspensionen von wahrscheinlich gequollenen, weichen, doppelbrechenden Kristallen der festen Phase in Wasser. Nach meiner Erfahrung entstehen die kr. fl. Phasen der fettsauren Salze erst bei hoher Temperatur in der Schmelze der wasserfreien Salze, allerdings nicht ganz ohne Zersetzung derselben. O. Lehmann hat auf seine Entdeckung wiederholt verwiesen, hauptsächlich um gegen F. Reinitzer seine Priorität zu betonen. Die Seifen scheinen in dasselbe Gebiet doppelbrechender Suspensionen fester Kristalle zu gehören wie das Vanadinpentoxydhydrat von Freundlich und Diesselhorst, und vielleicht auch wie die Bromphenanthrensulfonsäure von Sandquist.

In jüngster Zeit habe ich doppelbrechende, schleimige und ölige Suspensionen von Monoacylbenzidinen in Wasser—Alkohol oder Essigsäure aufgefunden. Die Substanzen selbst geben keine kristallinischen Flüssigkeiten; ihre festen, doppelbrechenden Kristalle sind ziemlich hart, und sie schmelzen unzersetzt. Ihre Lösungen schäumen wie Saponin- oder Seifenlösungen beim Schütteln.

[2]) Ber. **43**, 3133 (1910).

sätzliche und ungleiche Substituenten an den Enden des Moleküls erleichtert würde, zumal wenn man berücksichtigt, wie das *p*-disubstituierte Benzol selber bereits ein Dipol sein könnte[1]):



Wir haben einerseits Stoffe geprüft, in denen die einzelnen Teile wie die Molekularmagnete aneinander gereiht waren zu ungleichendigen langen Molekülen, z. B.:

− + − + − + − +
⟶ ⟶ ⟶ ⟶

$p\text{-}CH_3CO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.CO.O.C_6H_4.COOH$

Acetyl-*p*-oxybenzoyl-*p*-oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure.

Weisse Blättchen; schmilzt gegen 248° (bei raschem Erhitzen); en. kr. fl., zersetzt; amorphe Schmelze nicht zu erreichen.

$p\text{-}CH_3O.C_6H_4CH:N.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.COOC_2H_5$

Anisal-*p*-aminobenzoyl-*p*-aminobenzoesäureäthylester.

Prismatische Kristalle; zwei kr. fl. Phasen, beide en. kr. fl.; Schmelzpunkte 212°, 220° und 247°; Existenzgebiet 35°.

Andererseits haben wir Substanzen aufgebaut, die symmetrisch und gleichendig zusammengesetzt sind, so dass die etwa vorhandenen ungleichen Vorzeichen ihrer Teile gegeneinander gerichtet sich hätten innerhalb des Moleküls ausgleichen können, z. B.:

− + − + ⋮ + − + −
⟶ ⟶ ⋮ ⟵ ⟵

$p\text{-}CH_3OC_6H_4CH:NC_6H_4CH_2NHC_6H_4 \vdots C_6H_4NH.CH_2C_6H_4N:CH.C_6H_4.OCH_3.$

Gelbe Blättchen; Schmelzpunkt gegen 202°; en. kr. fl.; zersetzt; amorphe Schmelze nicht zu erreichen; sehr grosses Existenzgebiet.

$C_6H_5CO.O.C_6H_4 \vdots C_6H_4OCOC_6H_5$

Dibenzoyl-*p*-dioxydiphenyl; weisse Blättchen; mo. kr. fl.; Schmelzpunkt 257° (korr.); zwei kr. feste Phasen,

isomer damit:

$C_6H_5OCO.C_6H_4 \vdots C_6H_4CO.OC_6H_5$

pp'-Biphenyldicarbonsäurediphenylester; weisse Blättchen; en. kr. fl.; Schmelzpunkte 213° und 245° (korr.).

Unsere Untersuchungen haben eine Stütze für solche polaren Einflüsse auf den kr. fl. Zustand nicht erbracht. Zwischen gleichendigen und ungleichendigen Molekülen fand sich kein grundsätzlicher Unterschied; beide können stark kr. fl. auftreten, die symmetrisch gebauten

[1]) Experimentelle Begründung: Ber. **52**, 263 (1919).

Moleküle besonders stark in den Abkömmlingen des Benzidins, pp'-Dioxybenzols, Diaminoazobenzols, Diaminodibiphenyls, pp'-Dioxyazobenzols, pp'-Diaminostilbens usw. Immerhin bleibt die Tatsache bestehen, dass Salze stärker kr. fl. sind als Säuren und diese wieder stärker als Ester; ferner, dass die gegensätzlich wirksamere CO-Gruppe in den Benzoylverbindungen stärker kr. fl. hervortritt, als die CH_2-Gruppe in den Benzylverbindungen, obgleich bei symmetrischen Molekülen die Gegensätze

$$\overset{+-}{H_2C} \ldots \overset{-+}{CH_2} \text{ bzw. } \overset{-+}{OC} \ldots \overset{+-}{CO}$$

sich in den beiden Hälften der Moleküle ausgleichen, zum mindesten nicht verstärken dürften:

$p\text{-}O_2N.C_6H_4\mathbf{CH_2}.O.C_6H_4.COOCH_3$
p-Nitrobenzyl-p-oxybenzoes. Methyl.
Nadeln; Schmelzpunkt 179°; nicht kr. fl.

$C_6H_5CH:N:C_6H_4.\mathbf{CH_2}.O.C_6H_4.COOCH_3$
Benzalaminobenzyloxybenzoes. Methyl.
Gelblichweisse Blättchen; Schmelzpunkt 162°; nicht kr. fl.

$CH_3OC_6H_4CH:N.C_6H_4.\mathbf{CH_2}.O.C_6H_4.COOCH_3$
Anisalaminobenzyloxybenzoes. Methyl.
Gelbliche Blättchen; Schmelzpunkte 157 und 165°; schwach en. kr. fl. (Existenzgebiet 8°).

$m\text{-}O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.\mathbf{CH_2}.O.C_6H_4.COOCH_3$.
Gelbe Nädelchen; Schmelzpunkt 194°; nicht kr. fl.

$p\text{-}O_2N.C_6H_4.\mathbf{CO}.O.C_6H_4.COOCH_3$
p-Nitrobenzoyl-p-oxybenzoes. Methyl.
Stäbchen; Schmelzpunkt 177°; nicht kr. fl.

$C_6H_5CH:N.C_6H_4\mathbf{CO}.O.C_6H_4.COOCH_3$
Benzalaminobenzoyloxybenzoes. Methyl.
Gelblichweisse Tafeln; Schmelzpunkte 174 u. 177°; schwach en. kr. fl. (Existenzgebiet 3°).

$CH_3OC_6H_4CH:N.C_6H_4.\mathbf{CO}.O.C_6H_4.COOCH_3$
Anisalaminobenzoyloxybenzoes. Methyl.
Weissgelbliche Täfelchen; Schmelzpunkte 217 u. 300°; stark en. kr. fl. (Existenzgebiet 83°).

$m\text{-}O_2N.C_6H_4CH:N.C_6H_4.\mathbf{CO}.O.C_6H_4.COOCH_3$
Weisse Nädelchen; Schmelzpunkt 200°; mo. kr. fl.

Im Vergleich mit diesen ungleichendigen Ketten geben die folgenden symmetrischen Substanzen eine Zunahme des kr. fl. Zustandes:

$(p\text{-}O_2N.C_6H_4.\mathbf{CH_2}.NH.C_6H_4)_2$
Bis-p-nitrobenzylbenzidin.
Dunkelrote flache Nadeln; Schmelzpunkt 243°; nicht kr. fl.

$(p\text{-}H_2N . C_6H_4 . \mathbf{CH_2} . NH . C_6H_4)_2$
Bis-*p*-aminobenzylbenzidin.
Schwach gelblichweisse Kristalle; Schmelzpunkt etwa 191° (zersetzt); nicht kr. fl.

$(m\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH{:}N . C_6H_4 . \mathbf{CH_2} . NH . C_6H_4)_2$.
Gelbe Kristalle; Schmelzpunkt 195°; mo. kr. fl.

$(p\text{-}O_2N . C_6H_4 . \mathbf{CO} . NH . C_6H_4)_2$
Bis-*p*-nitrobenzoyl-benzidin.
Weisse Blättchen; Schmelzpunkt gegen 365°; en. kr. fl.

$(p\text{-}H_2N . C_6H_4 . \mathbf{CO} . NH . C_6H_4)_2$
Bis-*p*-aminobenzoylbenzidin.
Kleine Nädelchen; Schmelzpunkt gegen 312° (zersetzt); en. kr. fl.

$(m\text{-}NO_2 . C_6H_4 . CH{:}N . C_6H_4 . \mathbf{CO} . NH . C_6H_4)_2$
m-Nitrobenzalverbindung desselben.
Orangefarbige Nädelchen; Schmelzpunkt $>$ 370° (zersetzt); en. kr. fl.

In beiden Reihen gleich- und ungleichendiger Gestalt tritt die überragende Wirkung des CO im Vergleich mit dem CH_2 deutlich hervor. Auch an der *m*-Nitrosteuerung ist die stärkere Wirkung der Benzoylgruppe in oben stehenden Beispielen schön zu sehen. Doch fehlt hier jede Beziehung zur polaren Beschaffenheit der Moleküle. — Wenn die Dipolnatur der Moleküle bei der Erzeugung der kr. fl. Ordnung tätig ist, so kann sie nicht von der einfachen Art sein, wie sie bisher in elektrostatischen oder elektromagnetischen Vorbildern veranschaulicht wird.

Die Natur der „unendlich" langen Moleküle.

Was geschieht mit den Molekülen, wenn man sie immer weiter und weiter verlängert? Wird der kr. fl. Zustand schliesslich verschwinden? Nach meinen Erfahrungen ist eine Grenze für diesen Zustand bei der Verlängerung der Ketten nicht vorhanden, es sei denn, dass schliesslich die Substanzen nicht mehr unzersetzt schmelzen und nicht mehr zu mikroskopieren sind.

Von der *p*-Oxybenzoesäure ausgehend haben Klepl[1]) und später Emil Fischer[2]) und seine Mitarbeiter lange Ketten bereits dargestellt, die kr. fl. Eigenschaften dieser Verbindungen jedoch nicht erkannt[3]). Herr Dr. Hermann Fischer hatte die grosse Liebenswürdigkeit, mir aus dem Nachlass seines Vaters einige Präparate zu

---

1) Journ. f. prakt. Chemie (2) **28**, 208 (1883).

2) Ber. **41**, 2877 (1908); **42**, 216 (1909); **46**, 1138, 2390 (1913); Ann. d. Chemie **372**, 36; **384**, 240; **389**, 208; **391**, 353.

3) Ebenso in der Diss. von Carl Zerbe, Bonn 1921.

Tabelle 14.

Alkyl- / Acyl- } Oxy-	Schmelzp. in Grad	Eigenschaften
	I. *p*-Oxybenzoesäure.	
—	etwa 210	nicht kr. fl. Zersetzungsprodukte sind kr. fl.
CH_3O-	185	in Mischung kr. fl.
$C_2H_5.O-$	196	„ „ „ „
$CH_3CO.O-$	188—190	mo. kr. fl. an kleinen Tropfen nach wiederholtem Aufschmelzen
$CH_3O.CO.O-$	176—177	mo. kr. fl. an Tropfen; zwei feste Phasen
$C_2H_5O.CO.O-$	155	mo. kr. fl.; zwei feste Phasen
$C_6H_5CO.O-$	226—228	in Mischung kr. fl.
$C_6H_5CH_2CO.O-$	161	„ „ „ „
$C_6H_5CH{=}CH.COO-$	186—190	„ „ „ „
$p\text{-}NO_2$ — $C_6H_4.CO.O-$	sintert gegen 285, Schmelzp. gegen 297 (zersetzt)	zwei feste Phasen, von denen die eine mo., die andere en. kr. fl. ist
	II. *p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure.	
—	258—266 (zersetzt)	en. kr. fl.; zwei feste Phasen u. Zersetz.-Prod.
CH_3O-	II. 223 (vorh. Sintern) I. 272	en. kr. fl.; sublimiert zum Teil aus der kr. fl. Phase (Zersetzung)
$CH_3CO.O-$	II. gegen 228 I. > 250 (zersetzt)	en. kr. fl.; zwei feste Phasen
$CH_3O.CO.O-$	II. gegen 218 I. ? (zersetzt)	en. kr. fl.; zwei feste Phasen
	III. *p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure.	
—	sintert gegen 266; Schmelzpunkt gegen 283 (zersetzt)	en. kr. fl.; zwei feste Phasen; am. Schmelze nicht erreicht; in d. Hitze doppelbrechender unschmelzbarer Lack
CH_3COO-	sintert gegen 242; Schmelzpunkt gegen 248 (bei raschem Erhitzen)	en. kr. fl.; am. Schmelze nicht erreicht; kr. Flüssigkeit verwandelt sich in der Hitze allmählich unter Zersetzung in unschmelzbaren, doppelbrechenden Lack
$C_2H_5O.CO.O-$	gegen 215 (zersetzt)	en. kr. fl.; am. Schmelze unter Zersetzung erreichbar; sehr grosses Existenzgebiet
	IV. Poly-Oxybenzoylverbindungen.	
„Tetraoxybenzid“ [1])	nicht unzersetzt schmelzbar	schwach doppelbrechendes Pulver; gibt beim Erhitzen doppelbrechende fliessende Masse; dann unter weit. Zersetzung anisotr. Lack
„Paraoxybenzid“	unschmelzbar	schwach doppelbrechendes Pulver; verkohlt ohne zu erweichen.

[1]) Schiff, Ann. d. Chemie **372**, 34 (1910); Ber. **15**, 2588 (1882).

senden. Gemeinsam mit P. Horbach und W. Täglich habe ich ferner eine Reihe von Abkömmlingen der *p*-Oxybenzoesäure dargestellt und untersucht. Die Säure selbst zersetzt sich beim Erhitzen und ist wahrscheinlich nicht kr. fl., wohl aber sind ihre Zersetzungsprodukte kr. fl. Die einfachen Alkyl- und Acylderivate der Säure sind nicht oder nur sehr schwach kr. fl. Immerhin ist die Tatsache, dass sie kr. fl. sein können, wichtig, weil in diesen Verbindungen mit einem Benzolkern sicherlich keine hantelförmigen Moleküle vorliegen, welche Bose[1]) seinen Berechnungen zugrunde legte (Tabelle 14, I). Auch *p*-Cyanbenzoesäure, *p*-Toluylsäure, *p*-Aldehydbenzoesäure, Terephtaläthylestersäure[2]) werden in Mischung mit Cinnamenylakrylsäure u. a. kr. fl.

Durch Verknüpfung zweier Oxybenzoesäuremoleküle zur *p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

wird der kr. fl. Zustand zur Enantiotropie gehoben (Tabelle 14, II).

Bei den höheren Gliedern der Kette steigern sich die kr. fl. Eigenschaften ohne Rücksicht auf gerade oder ungerade Zahl der Benzoylgruppen; doch wird bei vier Gruppen ein Längenzustand erreicht, oberhalb dessen die Substanzen unschmelzbar und unlöslich werden, obgleich sie noch immer kristallin doppelbrechend sind. Es findet also keine Annäherung zur Amorphie statt. Sehr charakteristisch ist bei hoher Temperatur die Umwandlung der noch schmelzbaren Präparate in unschmelzbare, kristalline, stark doppelbrechende Lacke, die durchaus die schlierige Struktur der kristallinen Flüssigkeiten aufweisen. Dasselbe Verhalten zeigen stickstoffhaltige Verbindungen, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

Benzal-*p*-aminobenzoyl-aminobenzoyl-*p*-oxybenzoesäure

Vermutlich stehen diese Verwandlungen im Zusammenhange mit einer Zersetzung unter weiterer Kettenverlängerung.

Etwas günstiger zur Beobachtung des Schmelzens sind die von uns dargestellten Äthylester der Polyoxybenzoylabkömmlinge. Wir sind bis zu einer Kette mit vier Oxybenzoylresten gelangt:

[1]) Physik. Zeitschr. 8, 513 (1907); 9, 708 (1908).

[2]) Bisher unbekannt; dargestellt durch Halbverseifung des Terephtalsäurediäthylesters mit alkohol. $NaOH$: weisse Blättchen aus Alkohol—Wasser. Schmelzpunkt 170–172° (Äquiv. gef. 193; ber. $C_{10}H_{10}O_4$: 194).

$CO.CH_3$ | O | C_6H_4 | $COOC_2H_5$	$CO.CH_3$ | O | C_6H_4 | CO | O | C_6H_4 | $COOC_2H_5$	$COCH_3$ | O | C_6H_4 | CO | O | C_6H_4 | CO | O | C_6H_4 | $COOC_2H_5$	$COCH_3$ | O | C_6H_4 | CO | O | C_6H_4 | CO | O | C_6H_4 | CO | O | C_6H_4 | $COOC_2H_5$
Schmelzpunkt 35°, wird leicht unterkühlt; nicht kr. fl.	Schmelzpunkt 115°, mo. kr. fl. oder nicht kr. fl.	II. Schmelzp. 142°, I. „ 282°, en. kr. fl.; Existenzgebiet 140°; optisch einachsig aufgericht., positiv doppelbrech.	Schmelzp. gegen 187°, en. kr. fl. mit sehr gross. Existenzgebiet; amorphe Schmelze nicht zu erreichen; bei Rotglut zersetzt.

Die mit der Verlängerung der Kette wachsenden kr. fl. Eigenschaften treten hier sehr schön hervor.

Alle diese Moleküle sind noch keineswegs äusserst lang: man sollte sie weiter verlängern können. Diese Versuche scheiterten bis jetzt an der unerquicklichen Beschaffenheit der Substanzen und an der Unsauberkeit der Synthesen, die unfehlbar zu Gemischen führen.

Zu noch längeren molekularen Verbindungen von kr. fl. Strukturen gelangt man jedoch durch Einwirkung aromatischer Dialdehyde auf Diamine oder auf Ketone.

Durch Verbindung von Terephtalaldehyd, *p*-Azobenzaldehyd oder *p*-Azoxybenzaldehyd mit Hydrazin, *p*-Phenylendiamin, Benzidin oder Cyklopentanon erhielten wir hochmolekulare Verbindungen. Vermischt man z. B. gleich molekulare alkoholische Lösungen von Terephtalaldehyd und *p*-Phenylendiamin, so entsteht nach wenigen Stunden in der Wärme ein Kondensationsprodukt in gelben glänzenden tafeligen Prismen von starker Doppelbrechung; im Filtrat bleiben nur sehr ge-

ringe Mengen Aldehyd und Diamin unverändert, so dass man der Verbindung folgende Formel geben kann:

$$(OHC.C_6H_4.CH{=}N.C_6H_4N{=})_n \ldots (=CH.C_6H_4.CH{=}N.C_6H_4.NH_2)_n \text{ (?)}$$

Die Produkte sind unschmelzbar und in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Das *p*-Azoxybenzalazin konnte aus siedendem Nitrobenzol noch umkristallisiert werden. An den mit Alkalilauge gebildeten ungesättigten Ringketonen haftet das Alkali fest und lässt sich nicht fortwaschen. Die feinen kristallinen Pulver erscheinen zwischen gekreuzten Nikols oft nur schwach doppelbrechend, lassen sich aber auf Glas wachs- bzw. harzartig aufstreichen und werden dann stark doppelbrechend. Beim Erhitzen wird ein Umwandlungspunkt nicht sichtbar; schliesslich bei Temperaturen oberhalb 400° bräunen sich die Substanzen und verkohlen, ohne zu erweichen. Sie sind offenbar recht hoch molekular und stehen etwa auf einer Stufe mit dem Paraoxybenzid.

Die paraffinartige, weiche und wachsartige Beschaffenheit der festen Kristalle dieser aromatischen Verbindungen steht mit der langen Kette der Moleküle in keinem Zusammenhange, denn auch die festen Kristalle stern-, kreuz- oder winkelförmig gestalteter Moleküle können optisch anisotrop, weich und schmierig sein: z. B. beim Dianisaldiphenylin, Anisalamino-sym.-triphenylbenzol und anderen.

Bilden stern-, kreuz- und blättchenförmige Moleküle auch flüssige Kristalle?

Die experimentell vielfach nachgewiesene Abschwächung der kr. fl. Eigenschaften bei geringfügiger Verzweigung oder Winkelbildung im Molekül lässt voraussehen, dass Moleküle, die vorwiegend blättchen-, kreuz- oder sternförmig sind, überhaupt keine flüssigen Kristalle bilden. Zwar könnte man sich denken, dass Molekülblättchen sich packetartig mit der Breitseite in der Art einer Voltaschen Säule aufeinander legen, so dass optisch anisotrope Gebäude hervorgehen. Jedoch unsere Versuche sprechen gegen diese Annahme. Schon bei Einführung des Naphtalins an Stelle des Benzols in das Molekül wird der kr. fl. Zustand vermindert, weil das Naphthalin zwar länger gestreckt, zweifellos aber in Richtung einer Ebene stärker ausgedehnt ist, als das Benzol. Ich stelle in der Tabelle 15 einige Naphthalin- und analoge Benzolderivate zusammen. Die Schwächung der kr. fl. Eigenschaften bei den Naphthalinabkömmlingen ist um so bemerkenswerter, als sonst bei den färberischen Eigenschaften u. a. die

Naphthalinderivate über den Benzolverbindungen stehen. Es wäre also irrtümlich, aus dem stark kr. fl. Verhalten der Biphenylderivate zu schliessen, dass färbische und kr. fl. Eigenschaften parallel gehen. Dagegen ist eine Beziehung zu den besonderen substantiven und kolloiden Eigenschaften der Benzidinfarbstoffe und ähnlicher Körper nicht von der Hand zu weisen.

Tabelle 15.

	p-Äthoxybenzaldehyd	α-Naphtoläthyläther-α'-aldehyd
Azin	Schmelzpunkt I. 192°, II. 172° en. kr. fl.	Schmelzpunkt 214° nicht kr. fl.
p-Anisidin +	Schmelzpunkt 123° mo. kr. fl.	Schmelzpunkt 114° schwach mo. kr. fl.
p-Phenetidin +	Schmelzpunkt 148° mo. kr. fl.	Schmelzpunkt 115–116° mo. kr. fl. (2 kr. feste Formen)
p-Aminoacetophenon +	Schmelzpunkt 120° mo. kr. fl.	Schmelzpunkt 127–129° mo. kr. fl.
p-Aminozimts. Äthyl +	Schmelzp. 159°, 152°, 113° en. kr. fl. (3 kr. fl. Formen)	Schmelzpunkt 136° schwach mo. kr. fl.
Cyklo-Pentanon +	Schmelzp. I. 176°, II. 146° en. kr. fl.	Schmelzpunkt 197° nicht kr. fl.
Azin		β-Naphtoläthyläther-α-aldehyd Schmelzp. 186° nicht kr. fl.
	Azoverbindungen.	
p-Phenetolazo —	*p*-Phenolacetat Schmelzp. I. 138°; II. 121° en. kr. fl.	αα'-Naphtolacetat Schmelzpunkt 144° nicht kr. fl.
p-Phenetolazo —	*p*-Phenolbenzoat Schmelzp. I. 193°; II. 173° en. kr. fl. (2 kr. feste Formen)	αα'-Naphtolbenzoat Schmelzpunkt 169° schwach mo. kr. fl.
p-Phenetolazo —	*p*-Phenetol Schmelzpunkt 162° mo. kr. fl.	αα'-Naphtoläthyläther Schmelzpunkt 122° mo. kr. fl.
α-Naphtoläthyläther- (-α'-azo)	—	αα'-Naphtoläthyläther nicht kr. fl. (2 kr. feste Formen)

Von dem β-Naphtoläthyläther sind entsprechende Derivate dargestellt und geprüft worden; sie sind entweder nicht kr. fl. oder ihre amorphen Schmelzen geben beim Abkühlen einen optisch isotropen Lack, der beim gelinden Anwärmen langsam erweicht bzw. kristallin fest wird.

Im Gegensatz zu diesen $\alpha\alpha'$- bzw. $\alpha\beta$-Derivaten stehen die 1·5-Diaminonaphtalinabkömmlinge den analogen *p*-Phenylendiaminverbindungen nahe, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	p-Phenylendiamin	1·5-Naphthylendiamin
+ 2 Benzaldehyd	Schmelzpunkt 140° nicht kr. fl.	Schmelzpunkt 193° nicht kr. fl.
+ 2 *p*-Tolylaldehyd	Schmelzp. I. 266°, II. 194° en. kr. fl.	Schmelzp. I. 230°, II. 210° en. kr. fl. (2 kr. feste Formen)
+ 2 Zimtaldehyd	Schmelzpunkt 228° mo. kr. fl. (2 kr. feste Formen)	Schmelzpunkt 216° mo. kr. fl.
+ 2 Anisaldehyd	Schmelzp. I. 338°, II. 209° en. kr. fl.	Schmelzp. I. 313°, II. 206° en, kr. fl.

Die Anthracenderivate sind noch wenig kr. fl. erforscht. Die Arylidenverbindungen des 2·6-Diaminoanthrachinons waren unschmelzbar, die des Anthrons (Anisal-, *p*-Äthoxybenzal-, Terephtalbisanthron) nicht kr. fl. Versuche mit Acyl-1·5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin) ergaben bisher keine kr. fl. Äusserungen[1]).

Jeder Versuch, am Benzol selbst durch weitgehende Verzweigung und Einführung von Substituenten zu kr. fl. Abkömmlingen zu kommen, ist gescheitert:

1. In der Reihe der Oxybenzoesäure: die Abkömmlinge der *p*-Oxybenzoesäure haben kr. fl. Eigenschaften. Bei der Dioxybenzoesäure (Protokatechusäure) aber werden sie schwach und bei der Trioxybenzoesäure (Gallussäure) sind sie verschwunden (Di- und Tricarbomethoxy- bzw. carboäthoxyverbindungen):

$COOH$

C_2H_5OOCO — $OCOOC_2H_5$

$OCOOC_2H_5$

[1]) Die bisher unbekannten Abkömmlinge des Anthrarufins: Dibenzoyl: sintert bei etwa 338°, Schmelzpunkt 342° (korr.); Diacetyl: Schmelzpunkt 251° (korr.); Dianisoyl: Schmelzpunkt 299° (korr.) Braunfärbung; Diäthylkarbonat: Schmelzpunkt 225° (nach Versuchen von K. Schoenemann).

2. In der Reihe der Azoverbindungen: Die *pp*-Disazoverbindungen sind stark kr. fl. Aber symmetrisches und unsymmetrisches Bis-phenetol-azo-resorcindiacetat und -dibenzoat gehören nicht zu den kr. fl. Verbindungen.

$RO . C_6H_4 . N = N$ — $N = N . C_6H_4 . OR$; Acyl-O — O-Acyl

$N = N . C_6H_4 . OR$; Acyl-O — O-Acyl; $N = N$ — C_6H_4 — OR

3. Die Aldehydverbindungen aus *p*-Triaminotriphenylmethan, *p*-Triaminotriphenylacetonitril, *p*-Tetraaminotetraphenylmethan und *p*-Monoaminotetraphenylmethan sind nicht kr. fl., auch wenn man die sonst stark wirkenden Anisaldehyd und *p*-Äthoxybenzaldehyd einführt.

4. In der Reihe des Triphenylbenzols: Die lineare Aneinanderkettung von Benzolkernen im *pp'*-Diphenylbenzol und im *pp*-Dibiphenyl führt zu sehr stark kr. fl. Verbindungen; doch lassen sich solche vom symmetrischen Triphenylbenzol, welches mit *pp'*-Dibiphenyl isomer ist, nicht herstellen; das symmetrische Trianisylbenzol von Schneider und Seebach[1]) ist nicht kr. fl.

CH_3 — O; CH_3O — OCH_3

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2298 (1921).

Wenn man symmetrisches Triphenylbenzol nitriert, so erhält man nach Versuchen von Erich Fischer eine früher unbekannte gut kristallisierende Mononitroverbindung (Schmelzpunkt 142°) und daraus ein bei 121° schmelzendes Amin. Im Gegensatz zu dem p-Aminobiphenyl lassen sich aus jenem Amin keine kr. fl. Abkömmlinge gewinnen. Mit Terephtalaldehyd und mit p-Azobenzaldehyd entstehen noch unzersetzt schmelzbare Kondensationsprodukte, die trotz ihrer Länge infolge der Verzweigung an den Enden nicht kr. fl. sind:

$$(C_6H_5)_2C_6H_3 . C_6H_4 . N = CH - C_6H_4 - CH = N . C_6H_4 . C_6H_3(C_6H_5)_2.$$

Diese und ähnliche Versuche beweisen zugleich, dass eine beliebige Anhäufung von Benzolkernen im Molekül die kr. fl. Eigenschaften nicht zu erzeugen vermag.

5. Die an Fläche umfangreichsten Moleküle liegen vor in den besonders von R. Scholl[1]) und seinen Schülern untersuchten und synthetisch aufgebauten Verbindungen Perylen, Flavanthren, Violanthron, Pyranthron, Indanthren, Pyranthridon, meso-Naphtodianthron u. a. ferner im Triphenylen und dessen von Mannich[2]) aus dem Cyklohexanon dargestellten Hydroderivat,

Triphenylen (nicht kr. fl.) — Perylen (nicht kr. fl.) — Naphtodianthron (unschmelzbar)

Alle diese blättchenförmigen Moleküle geben nach meinen Versuchen — soweit sich die Substanzen überhaupt schmelzen lassen — keine kr. fl. Formen. Ich bin Herrn Professor Scholl zu besonderem Dank verpflichtet für die Überlassung einiger dieser prächtig kristallisierenden Verbindungen.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2202 (1910).
2) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 153 (1907).

Die Überkühlung amorpher Schmelzen im Zusammenhange mit der molekularen Gestalt.

Bei der Charakterisierung chemischer Individuen pflegt der Schmelzpunkt allgemein beachtet zu werden. Nur wenige Forscher aber haben ihr Augenmerk darauf gerichtet, was eigentlich nach dem Schmelzen aus der Substanz wird: erstarrt sie alsbald beim Erkalten wieder kristallinisch oder bleibt sie amorph? Ich habe nun einige Beobachtungen gemacht, die mir der Veröffentlichung wert erscheinen.

Wenn man die Vorgänge des Erstarrens geschmolzener isomerer *o*-, *m*- und *p*-Verbindungen der Benzolreihe vergleicht, so fällt auf, dass die *p*-Verbindungen gewöhnlich rasch und glatt wieder erstarren — sei es kr. fest oder kr. fl. —, die *m*-Verbindungen jedoch lange unterkühlt im amorphen Zustand bleiben, während die *o*-Verbindungen etwa in der Mitte stehen zwischen denen der *p*- und *m*-Reihe. Als Beispiele für den Vergleich von *p*- und *m*-Derivat[1] bringe ich die Bisarylidendiaminoazoverbindungen (aus *p*- und *m*-Diaminoazobenzol)

$$Ar.CH:N.C_6H_4.N=N.C_6H_4.N:CH.Ar$$

und ähnliche Abkömmlinge des Diaminophenyläthylenäthers (aus *p*- bzw. *m*-Nitrophenol)[1]

$$Ar.CH:N.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.C_6H_4.N:CH.Ar.$$

Beim Erkalten der amorphen Schmelze geben die *p*-Verbindungen sogleich die kr. fl., bzw. dann die kr. festen Formen; die *m*-Verbindungen sind nicht kr. fl., bleiben bei der Überkühlung zunächst am. fl. und geben schliesslich einen bei Zimmertemperatur spröden amorphen Lack, der „lebenslänglich" in dieser Form selbst bei sehr tiefer Temperatur verharrt, wenn man ihn nicht durch Erwärmen oder durch Verreiben mit kleinen Mengen eines Lösungsmittels erweicht. Setzt man bei den *p*-Verbindungen an die Enden des Moleküls in das *Ar.CH*: einen *m*-Substituenten, so kommt es vor, dass die Substanz beim Abkühlen der amorphen Schmelze zwar noch kr. fl. wird, doch nun zeigt diese kristalline Flüssigkeit die Neigung zur Überkühlung in weit stärkerem Masse als gewöhnlich, und so entstehen lack- oder firnissartige, stark doppelbrechende Massen von der Struktur der kristallinen Flüssigkeiten, die beim Erwärmen unzersetzt amorph aufschmelzen. Beispiele hierfür geben die *α*-methylierten und äthylierten kr. fl. Zimt-

[1] Die Ortho-Diaminoverbindungen liessen sich hier nicht mit Aldehyden kondensieren (räumliche Hinderung).

ester; auch das bei 148° schmelzende mo. kr. fl. Anisal-α-amino-naphthyl-α'-azobenzol ist zu erwähnen; im letzteren verursacht der seitlich stehende Benzolring die Überkühlung:

$$CH.C_6H_4.OCH_3$$

$$\|$$

$$N$$

$$|$$

$$|$$

$$N{=}N.C_6H_5.$$

Auch analoge β-Aminonaphthyl- bzw. β-Naphtholabkömmlinge geben nach dem Schmelzen und Erstarren amorphe Lacke, sind aber nicht kr. fl., da ihnen die para-Substituenten fehlen.

Da die p-Verbindungen fast alle höher schmelzen als die m- und o-Produkte, so hat man die Erscheinung der Überkühlung lediglich auf den niederen Schmelzpunkt der m- und o-Verbindungen zurückgeführt. Diese Deutung — bisher wohl die übliche — ist nicht zutreffend. Wenn man auch anerkennen muss, dass die niedriger schmelzenden Substanzen sich oft leichter überkühlen lassen, als die höher schmelzenden, so hat doch die Erscheinung der Überkühlung mit der relativen Höhe des Schmelzpunktes recht wenig zu tun. Man braucht nur p-Arylidenaminoverbindungen der Phenylessigsäure und der Hydrozimtsäure zusammenzustellen und dabei zu berücksichtigen, dass die Stammsubstanzen selbst der Schmelzpunktsregel folgen: Phenylessigsäure, Schmelzpunkt 76°, erstarrt leicht nach dem Schmelzen, Hydrozimtsäure, Schmelzpunkt 47°, wird in der Schmelze überkühlt:

p-$C_6H_5CH:N.C_6H_4.CH_2.COOH$, Schmelzpunkt gegen 192°, bildet einen in der Kälte nicht wieder erstarrenden Lack; nicht kr. fl.

p-$C_6H_5CH:N.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$, Schmelzpunkt 118°, erstarrt nach dem Schmelzen kr. fest; nicht kr. fl.

p-$CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2.COOH$, Schmelzpunkt gegen 134°, kristallisiert nach dem Schmelzen nicht mehr; nicht kr. fl.

p-$CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$, Schmelzpunkte 136° und 162°, erstarrt leicht kr. fest; en. kr. fl.

Das auf S. 245 besprochene Monoamino-sym. Triphenylbenzol kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Blättchen, ist an der Luft recht beständig und schmilzt unzersetzt bei 121°. Die Acetylverbindung desselben Amins, weisse Nadeln aus Essigsäureanhydrid, schmilzt unzersetzt bei 242°. Trotz der grossen Schmelzpunktsdifferenz geben beide beim Erkalten der amorphen Schmelze

eine überkühlte, spröde, lackartige, amorphe Masse, die bei gelindem Erwärmen auf etwa 60° langsam kr. fest wird. Bei Zimmertemperatur hält sich der Lack neben den festen Kristallen dauernd ohne Impfwirkung. Die Stammsubstanz, das sym. Triphenylbenzol (Schmelzpunkt 170°), zeigt nicht die geringste Neigung zur Überkühlung seiner Schmelze.

Dass amorphe Schmelzen und Kristalle derselben Substanz nebeneinander liegen können, ohne dass eine Impfwirkung ausgelöst wird, kommt bei organischen Verbindungen ungemein oft vor. Charakteristische Beispiele fand ich in der Gruppe des Tetraphenylallens[1], -propylens, beim β-Phenylbenzalacetophenon (Schmelzpunkt 92°), β-Diphenylpropiophenon (Schmelzpunkt 95°), Tetraphenylpropylalkohol (Schmelzpunkt 96°), Tetraphenylpropylenbromid (Schmelzpunkt 125°) und beim sym. Tetraphenylaceton. Dagegen kristallisieren sofort die Schmelzen von Tetraphenylpropan, Diphenylessigsäure, Triphenylpropiophenon und von vielen anderen Substanzen trotz ihrer verzweigten Struktur. Zur Untersuchung bringt man kleine Mengen Substanz auf eine Glasplatte, erhitzt die Substanz zum Schmelzen, lässt sie möglichst rasch durch Aufblasen von kühler, trockener Luft erkalten (nicht langsam im Heizbade) und beobachtet die Vorgänge bei und nach dem Erkalten (Zeit, Temperatur). Ich habe auch versucht, die Überkühlung zum Vergleich verschiedener Stoffe bis zu einer (vom Schmelzpunkt aus gerechneten) gleichen Temperaturdifferenz zu bringen, doch wurden die Ergebnisse dadurch nicht wesentlich andere.

Das aus Alkohol kristallisierende Tetraphenylaceton (dargestellt aus Diphenylessigester und *Na*) schmilzt bei 134—135° und ist seiner Molekulargestalt entsprechend nicht kr. fl.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>CH-CO-CH<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Es gibt beim raschen Abkühlen der amorphen Schmelze einen klebrigen amorphen Lack, der beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur langsam, beim Anwärmen auf 44—50° rasch und plötzlich unter Volumänderung und Bildung von Rissen und Sprüngen erstarrt. Diese harte, anscheinend glasartige Masse ist jedoch nicht amorph, sondern stark doppelbrechend kristallinisch und besteht aus einer kr. festen Phase, die durch die Bildung aus der vorher überkühlten gespannten Schmelze eigenartig in ihrer Form beeinflusst wird. Tetraphenylpropylen hielt sich im geschmolzenen überkühlten Zustand neben

[1] Vorländer und Siebert, Ber. **39**, 1024 (1906).

den festen Kristallen über ein Jahr lang, bis es in der Sommerwärme gelegentlich erstarrte. Stellt man solche Verzögerungen in Vergleich mit der oft blitzartig schnell verlaufenden Umgestaltung von festen kr. Formen ineinander, so wird man den Schluss berechtigt finden: nicht lediglich die innere Reibung der amorphen Schmelze kommt in Frage, sondern auch die individuelle Fähigkeit der Moleküle zur Ordnung.

Den überkühlten Schmelzen, die nicht erstarren wollen, begegnet man dann weiterhin bei den winkelförmigen Diphenylmethanderivaten ganz im Gegensatz zu den leicht kristallisierenden Dibenzyl- und Stilbenverbindungen.

Benzophenon ist das allgemein bekannte Beispiel für Impfwirkung auf die überkühlte Schmelze. *p*-Benzoylanisol, *p*-Acetylanisol und andere schliessen sich ihm an. Weniger bekannt ist, dass das Phenanthren wegen seiner Winkelform Überkühlungserscheinungen zeigt, Anthracen dagegen nicht. Sobald letzteres jedoch substituiert wird, wie im Benzanthron,

O
‖
C

das ich Herrn Scholl verdanke, so werden Überkühlungserscheinungen sofort sichtbar. Bei Phenanthrenchinon und Anthrachinon dagegen zeigen sich, abgesehen von der Erscheinung des Sublimierens, keine wesentlichen Unterschiede.

Sehr bemerkenswert ist sodann, dass diese überkühlten zähen Massen bei Druck mit der Nadel oft stark doppelbrechend werden, wie ein gedehnter oder gepresster Kautschukstreifen. Vortrefflich geeignet für diesen Versuch (der am besten bei Beobachtung mit durchfallendem Bogenlicht im verdunkelten Raume ausgeführt wird, um Aufhellungen durch reflektiertes Licht zu vermeiden) ist das Dianisaldiphenylin

$CH_3O.C_6H_4.CH:N—$ [ring]—[ring]

$N{=}CH.C_6H_4.OCH_3$.

Die Formel zeigt, dass es nicht kr. fl. sein kann. Die aus Methylalkohol in weissen Prismen kristallisierende Verbindung schmilzt bei etwa 125° amorph und erstarrt zu einem spröden Lack. Bevor die amorphe Schmelze dieses Endstadium erreicht, durchläuft sie verschiedene Grade der Zähigkeit und lässt sich beim Eindrücken mit der Nadel stark doppelbrechend machen. Die übrigen Arylidenverbindungen des Diphenylins verhalten sich ähnlich. Andere amorphe, zähe Lacke werden bei kräftigem Aufstreichen mit dem Messer dauernd optisch anisotrop, ohne amorph zurückzufedern. Solche Fälle von akzidenteller Doppelbrechung sind durch Beobachtungen von Brewster seit langem bekannt. Mit der molekularen Gestalt habe ich diese Anisotropie bisher nicht in Zusammenhang bringen können; man findet sie bei linearen und verzweigten Molekülen. Nach Beobachtungen von R. Walter wird z. B. Ricinusöl schon während mässiger rotierender Bewegung doppelbrechend. Die Versuche lehren, dass man durch Parallelrichtung der Moleküle wohl anisotrope Flüssigkeiten, aber niemals kristalline Flüssigkeiten oder flüssige Kristalle hervorbringen kann[1]).

Nun gibt es auch Verbindungen, die im kr. festen Zustand überhaupt nicht existieren, sondern nur in Form jener überkühlten Harze, Gummiarten oder Lacke. Der Chemiker ist geneigt, hier hochmolekulare Assoziationsprodukte zu sehen, zumal wenn die Verbindungen kolloide Lösungen geben. Ich möchte die Ursache für die lack- oder gummiartige Erscheinungsform weniger in der Höhe des Molekulargewichts suchen — selbstverständlich ist dieses nicht ohne Einfluss — als vielmehr in der Art der Verzweigung des Moleküls, in Seitenketten und anderen.

Das auffälligste Beispiel hierfür bietet das Trinitrotriphenylkarbinol, bzw. Trinitrotriphenylmethylcyanid. Zunächst ist völlig unverständlich, wie aus den prachtvoll kristallisierenden Stammsubstanzen (Triphenylkarbinol bzw. cyanid) solche lack- und glasartigen Nitroprodukte hervorgehen können. Beim Triphenylkarbinol könnte man allenfalls an Kondensations- und Umlagerungsprodukte glauben, die aber bei dem sehr beständigen Cyanid ausgeschlossen sind. Betrachtet man die Erscheinungen dann mit Hinblick auf die oben erwähnten Beziehungen der Überkühlung zur Gestalt der Moleküle, so erkennt man in der Verzweigung und Dissymmetrie des Moleküls die Ursache für die Entstehung der lackartigen Verbindungsformen.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 519 (1919).

Triphenylkarbinol bildet wahrscheinlich eine Meta-Nitroverbindung, Triphenylacetonitril aber ein Para-Trinitroprodukt:

$$\begin{array}{c} C_6H_4 . NO_2 \\ | \\ O_2N-C_6H_4-C-C_6H_4-NO_2 \\ | \\ CN \end{array}$$

Das gemeinsam mit F. Caesar untersuchte farblose Nitronitril hat keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt bei etwa 165° zu erweichen und zerfliesst zwischen 200° und 220° zum Öl. Dieses bildet beim Erkalten ein farbloses, sehr beständiges organisches Glas, das jedem Versuch zur Umwandlung in eine kristalline Form widersteht. Auch aus Lösungen kristallisiert es nicht; es befindet sich im dauernd überkühlten, amorphen Zustand. Die Lösungen in Benzol sind kaum kolloidal und geben die theoretischen Werte der Siedepunktserhöhung.

Sehr beständige lack- oder glasartig amorph erstarrende Schmelzen geben auch die kristallinischen Aldehydverbindungen des *p*-Aminotetraphenylmethans nach dem Schmelzen, z. B.

$$C_6H_5 . CH = N-C_6H_4-C\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

Zusammenfassend darf ich sagen, dass überkühlte Schmelzen bei organischen Verbindungen begünstigt werden durch diejenigen konstitutiven Einflüsse, die anti-liquokristallin der Bildung kristallin flüssiger Phasen entgegenwirken:

1. Verzweigung der Ketten (Seitenketten).
2. Ungerade Zahl der Kettenglieder (Winkelbildung der Ketten).
3. Meta- und ortho-Substitution.

Nimmt man die kristallin flüssigen Eigenschaften als Äusserung der molekularen Ordnung, so ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Überkühlungserscheinungen amorpher Schmelzen im wesentlichen Kennzeichen molekularer Unordnung sind.

Denkt man sich die Moleküle der amorphen Schmelze in Bewegung, so muss ein aus linearen oder symmetrischen Molekülen bestehendes Durcheinander sich leichter zum Raumgitter ordnen lassen, als ein aus winkelförmigen, verzweigten oder unsymmetrischen Molekülen zusammengesetztes System. Andere Umstände mögen bei

der kristallinen Ordnung hinzukommen, aber die molekulare Gestalt ist bei den Überkühlungserscheinungen von allergrösstem Einfluss.

Ich vermag nicht zu übersehen, wie weit diese Ergebnisse sich auf überkühlte Lösungen übertragen lassen, doch scheinen mir auch hier die überkühlten Systeme vorwiegend bei Molekülen niederer Symmetrie aufzutreten.

Wenn feste Kristalle und überkühlte amorphe Schmelze ein und derselben Substanz ohne Impfwirkung koexistieren, so wird man daraus nicht den Schluss ziehen können, dass in der amorphen Schmelze und im Kristall verschiedenartige Moleküle vorliegen müssen. Die Koexistenz zeigt nur an, dass unter den bestehenden Verhältnissen die Moleküle der Schmelze nicht die Möglichkeit zur kristallinen Ordnung haben, welche dann durch Erwärmung oder durch Lösungsmittel und damit ansteigende grössere Beweglichkeit der Moleküle hervorgerufen werden kann. Andererseits ergibt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung, dass zu weitgehende Erwärmung der überkühlten Schmelze die kristalline Ordnung nicht begünstigt. Es gibt offenbar einen individuellen Schwellenwert der zur kristallinen Ordnung günstigsten molekularen Beweglichkeit. Wir sind noch weit entfernt davon, hier quantitative Verhältnisse ermitteln zu können.

Ich glaube, dass durch Festlegung der Beziehungen zwischen molekularer Gestalt und Überkühlungserscheinungen amorpher Schmelzen immerhin ein Fortschritt gegeben ist. Gummi- und Lackarten, auch Eiweiss-Stoffe mit ihrer weit verzweigten Struktur, erscheinen im neuen Lichte. Beim Kautschuk erkennt man die Bedeutung der vom Methyl- und Dimethylbutadien stammenden Seitenketten für die technische Verwertbarkeit. —

Im Gegensatz zu diesen gleichsam unter-kristallinischen oder schwach kristallinischen Gebilden stehen diejenigen Substanzen, welche sich in der Hitze aus dem kristallisierten Zustand schwer oder überhaupt nicht zur amorphen Schmelze bringen lassen, weil sie sich vor dem Schmelzen (oder zugleich hiermit) zersetzen oder gasig verflüchtigen. In diesen Fällen könnte man von stark- oder über-kristallinischen Substanzen sprechen, insofern ihre Neigung zur kristallinen Ordnung so stark ist, dass der Zerfall des Moleküls in der Hitze erfolgt, bevor der Zusammensturz des kristallinen Gefüges bzw. der Übergang zur amorphen Flüssigkeit erfolgt. Der Temperaturpunkt der molekularen Zerstörung liegt dann tiefer als der des Zusammensturzes des Raumgitters. Sowohl unter den linearen

Gebilden als auch unter den blättchenförmigen Molekülen finden sich Vertreter solcher Art. Von den Substanzen blättchenförmiger Molekulargestalt erwähne ich die von R. Scholl synthetisch aufgebauten, schön kristallisierenden Flavanthren, Pyranthron, Indanthren und Naphthodianthron, die ohne zu schmelzen verkohlen oder sublimieren. Bei den Substanzen von linearer Konstitution können kristallin flüssige und überkristallinische Eigenschaften parallel gehen (vgl. oben S. 238 die Polyoxybenzoyl-Verbindungen). Man findet unschmelzbare Substanzen demnach vorwiegend unter den unverzweigten aliphatischen Verbindungen gerader Zahl der Kettenglieder, unter den aromatischen Verbindungen bei Parasubstitutionsprodukten, bei symmetrischen Verbindungen (sym. Triphenylbenzol-*p*-tricarbonsäure) und vielfach unter den Metall-Salzen.

Der Zusammenhang zwischen dem Verhalten solcher Substanzen in der Hitze und der molekularen Gestalt ist trotz mancherlei andersartiger Einflüsse auch hier unverkennbar. Es wäre nicht zutreffend, wenn man dem Oxamid, der Fumarsäure, der Terephtalsäure, der *pp'*-Biphenyldikarbonsäure und anderen wegen ihrer Schwerschmelzbarkeit ein besonders hohes Molekulargewicht zudiktieren wollte. Ich sehe in der Schwerschmelzbarkeit kristallinisch fester Stoffe eine hauptsächlich durch die molekulare Gestalt, dann auch durch energetische Äusserungen des Moleküls bedingte, sehr starke Neigung zur kristallinen Ordnung bzw. zum kristallinen Zusammenhalt.

Wenn hier die Wege zusammenlaufen, die einerseits zu den festen, andererseits zu den flüssigen Kristallen führen, so darf man wohl hoffen, dass man bei den flüssigen Kristallen im eigentlichen Sinne dieses viel befehdeten Ausdrucks auf dem richtigen Wege ist.

Die vorstehende Abhandlung stützt sich auf eine beträchtliche Zahl mühsamer experimenteller Untersuchungen, synthetischer Arbeiten und mikroskopischer Beobachtungen, die ich ohne die Hilfe und unermüdliche Mitarbeit meiner Assistenten und Schüler nicht hätte bewältigen können: *Felix Meyer* (1902), *Karl Dahlem* (1905), *Peter Hansen, Heinrich Hiemesch, John E. Hulme* (1907), *Viktor Bertleff, Arno Gahren, Otto Meye* (1908), *Max Ed. Huth, Wilhelm Kasten, Curt Reichardt, Richard Wilke, Ernst Wolferts* (1909), *Ernst Froelich, Franz Janecke* (1910), *Hugo Stoltzenberg* (1911), *Erich Däumer* (1912), *Friedrich H. Weber* (1914), *Menelaos Tsitsis* (1915), *Ilse Ernst* (1919), *Walter Leister, Oswald Meissner* (1920), *Rienzi Urban, Karl Kohlhardt, Erich Rolle, Walter Rasche, Ernst Günther* (1921), *Walter Naucke, Walther Böhme, Emil Mauerhoff, Hans Blumenstein, Herbert Brandt, Hellmuth Dietze, Erich Fischer, Paul Horbach, Walter Lützkendorf, Karl Schoenemann, Rudolf Kühnemann, Ernst Fischer*

(1922), *Kurt Pieroh, Willi Täglich, Rudolf Schroeter, Karl Reinknecht, Franz Caesar, Gustav Kersten, Erich Peter, Heinrich Hoffmann, Viktor Kosanke, Willi Hennicke, Hans Voigt, Heinrich Ottensmeyer, Georg Ebeling, Walther Knudsen, Walter Beyte* (1923).

Allen möchte ich für ihre Mitwirkung hierdurch herzlichen Dank sagen. Ich hoffe noch die Zeit zu finden, auch diese umfangreichen, einzelnen Untersuchungen der Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

In dankbarer Erinnerung erwähne ich schliesslich den verstorbenen Dr. *Hans Hauswaldt* in Magdeburg und seine noch lebende Gattin, welche das Chemische Institut der Universität Halle in hochherziger Weise mit Mikroskopen, Polarisations-Instrumenten und mikrophotographischen Apparaten ausstatteten.

Über die Besetzungsdichte bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber.

Von

K. Fajans und W. Frankenburger.

(Eingegangen am 10. 4. 23.)

1. Einleitung.

Den unmittelbaren Anlass zur Untersuchung der im Titel genannten Frage gab eine neue Auffassung[1]) der schon lange Zeit bekannten Tatsache, dass Halogensilberniederschläge, die in einem Überschuss von Halogenionen gefällt werden, eine erheblich geringere Lichtempfindlichkeit aufweisen als solche, die in einem Überschuss von Silberionen sich bilden. Nach dieser Auffassung besteht ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der photochemischen Verschiedenheit der unter den erwähnten Bedingungen erhaltenen Halogensilberpräparate und der aus folgenden Tatsachen ersichtlichen verschiedenen Gestaltung ihrer Oberfläche.

Wie A. Lottermoser gezeigt hat, erhält man beim Überschuss von Halogenionen negativ geladene, beim Überschuss von Silberionen positiv geladene Silberhalogenidsole. Diese verschieden aufgeladenen Sole verhalten sich[2]) bei Adsorptionsversuchen wie zwei ganz verschiedene Stoffe: während die im Überschuss von Halogenionen gefällten leicht radioaktive Bleiisotope adsorbieren, konnte bei den anderen keine merkliche Adsorption festgestellt werden.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Unterschiede zurückzuführen sind auf eine Bedeckung der Oberfläche der Halogensilberteilchen mit überschüssigen Halogenionen im ersten, mit Silber-

---

1) K. Fajans, Chem.-Ztg. 1921, S. 666; K. v. Beckerath, Diss., München 1920.
2) K. Fajans und K. v. Beckerath, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 478 (1921).

ionen im zweiten Falle. In der Tat konnten Lottermoser und Rothe[1] beim AgJ die Adsorption von überschüssigem KJ bzw. $AgNO_3$ direkt analytisch feststellen und haben auch die betreffenden Adsorptionsisothermen untersucht.

Für die nähere Prüfung des vermuteten Zusammenhanges zwischen photochemischem Verhalten und Oberflächenbeschaffenheit erschien es ursprünglich als richtig, Anhaltspunkte für die Dichte der Besetzung zunächst speziell des Bromsilbers mit den adsorbierten Ionen im Adsorptionsgleichgewicht mit Silbernitrat- bzw. Kaliumbromidlösungen verschiedener Konzentrationen zu gewinnen. Eine derartige Bestimmung wurde für eine Konzentration der $AgNO_3$-Lösung ausgeführt. Da die photochemischen Versuche im weiteren Verlauf der Arbeit nach einer anderen Richtung sich entwickelten[2], blieb es bei dieser orientierenden Einzelbestimmung; über ihr Ergebnis soll hier berichtet werden.

2. Allgemeines und Vorversuche.

Zur Messung der Dichte, mit der die angelagerten Silberionen die Oberfläche des Bromsilbers bedecken, war 1. die Gesamtoberfläche des adsorbierenden Bromsilbers, 2. die Gesamtmenge der adsorbierten Ionen zu ermitteln.

Als Adsorbens wurden Bromsilbersole verschiedenen Dispersitätsgrades benutzt, die durch Titration von Bromkaliumlösungen wechselnder Konzentration mit $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung erhalten waren. Führt man diese Titrationen in neutralen Lösungen aus und benutzt nach Mohr Kaliumchromat als Indikator, so muss man bis zum Endpunkt der Titration, der mit der Bildung der ersten erkennbaren Spur des Silberchromats erreicht ist, mehr Siibernitrat verwenden als dem genauen, auf anderem Wege ermittelten Äquivalenzpunkt entspricht. Dieser Mehrverbrauch rührt offenbar daher, dass schon bei der geringen Silberionenkonzentration ($1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter), wie sie beim Erreichen des Löslichkeitsproduktes des eben ausfallenden Silberchromats herrscht, merkliche Mengen der Silberionen von dem Bromsilber adsorbiert werden. Als Hauptstütze für diese Auffassung ist der in den weiter mitgeteilten Resultaten enthaltene Nachweis zu betrachten, dass der Mehrverbrauch für eine bestimmte Menge des $AgBr$ und bei konstant gehaltener Konzentration der Chromationen, also auch konstanter

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 359 (1908).

[2]) Vgl. K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 499 (1922); W. Frankenburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 273 (1923).

Konzentration der Silberionen in der Lösung um so grösser ist, je verdünnter die ursprüngliche Bromkaliumlösung war: mit deren Verdünnung steigt aber der Dispersitätsgrad des sich bildenden Sols, also auch die Grösse der adsorbierenden Oberfläche.

War somit die Menge der adsorbierten Ionen durch den festgestellten Mehrverbrauch bei der Titration gegeben, so wurde die Gesamtoberfläche der adsorbierenden Solteilchen durch die ultramikroskopische Zählung der Teilchen des Sols bestimmt. Es sei gleich erwähnt, dass die Zählung der Ultramikronen im Spaltultramikroskop nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy[1]) unter Benutzung der Biltzküvette erfolgte. Das Volumen des Zählraums wurde in allen Versuchen mittels Okularmikrometers und Regulierung der vertikalen Spaltbreite auf $26 \cdot 10^{-9}$ ccm eingestellt.

Um das bei der Herstellung des Sols für die Zählung benutzte Verfahren zu erklären, muss der Mechanismus der Solbildung einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Ist man bei der betrachteten Titration noch genügend weit vom Äquivalenzpunkt entfernt, so ist, wie Lottermoser zeigte, das bei Bromkaliumüberschuss entstehende Sol infolge der negativen Aufladung recht beständig, es koaguliert nur sehr langsam. In unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes tritt jedoch Koagulation ein, deren Geschwindigkeit mit steigender Konzentration der Sole wächst und die sich bei dem konzentriertesten der von uns angewandten Sole (vgl. Tabelle 1) selbst in der ganz kurzen Zeit der Titration schon mit blossem Auge bemerkbar machte.

Wollte man somit die Teilchenzählung am Endpunkt der Titration, in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes durchführen, so wäre erstens, wie aus dem weiteren noch hervorgehen wird, die zur Berechnung der Oberfläche nötige Annahme einer einfachen Gestalt der Teilchen für die bei der Koagulation resultierenden Sekundärteilchen sicherlich verfehlt. Zweitens würde dadurch eine Erschwerung und Fehlerquelle resultieren, dass während der längere Zeit erfordernden Zählung die Koagulation trotz der sehr starken Verdünnung, auf die das Sol für die Zählung gebracht wurde, fortschreiten würde.

Die Zählungen wurden deshalb folgendermassen vorgenommen: Es wurden sowohl bei den Zählungen als bei den Titrationen stets 25 ccm einer $^1/_{10}$ norm. *KBr*-Lösung angewandt. In einer Versuchsreihe wurde diese Lösung unverdünnt benutzt, in drei anderen auf 50, 125, 250 ccm verdünnt. Diese Lösungen wurden nun jeweils mit

[1]) Modell der Firma Carl Zeiss, Jena; vgl. Druckschrift Mikro 229: Ultramikroskopie für Kolloide.

$^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ versetzt und zwar in ganz gleicher Weise bei den Titrationen wie bei der Herstellung der Lösungen für die Zählungen, nur dass im letzteren Falle nicht 25 ccm, sondern nur 23 ccm zugefügt wurden, die Zählung somit an einem noch einen Überschuss von KBr enthaltenden, also negativ geladenen Sol $[AgBr]Br^-$ ausgeführt wurde. Für die Zählung wurden die Sole auf ein sehr grosses, aus der Tabelle 1 zu ersehendes Volumen verdünnt. Aus der erhaltenen Teilchenzahl und der bekannten Gesamtmasse sowie Dichte des Bromsilbers konnte das mittlere Volumen der Einzelteilchen und unter der Annahme einfacher geometrischer Gestalt die Grösse der Gesamtoberfläche der negativ geladenen Teilchen errechnet werden. Um nun einen Aufschluss darüber zu erhalten, inwiefern die so bestimmte Oberfläche mit der wirklichen, am Endpunkt der Titration wirksamen übereinstimmt, wurden mit dem drittkonzentriertesten Sol III folgende Vorversuche ausgeführt.

Wie bei den Hauptversuchen wurden 25 ccm $^1/_{10}$ norm. KBr-Lösung auf 125 ccm verdünnt und mit 23 ccm einer $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ versetzt. Von dem so entstandenen Sol wurden 10 ccm auf die zur ultramikroskopischen Teilchenzählung geeignete Verdünnung gebracht. In einem Parallelversuch wurden aber vor der Verdünnung rasch weitere 4 ccm der $AgNO_3$-Lösung zugefügt, wodurch das Sol umgeladen und in $[AgBr]Ag^+$ verwandelt wurde; davon wurden zur ultramikroskopischen Zählung wiederum 10 ccm auf das gleiche Volumen wie vorher verdünnt.

Die Umladung wurde in der Weise vorgenommen, dass die ersten 2 ccm (bis zum Neutralpunkt) in gleichem Tempo oder etwas langsamer zugefügt wurden wie das bei der eigentlichen Titration bei der Messung der Adsorption (in etwa 40 Sekunden) erfolgte. Sodann wurden schnell die weiteren 2 ccm zugegeben.

Das Zufügen der letzteren hatte den Zweck, durch Erteilung einer starken Ladung die Teilchen vor weiterer Koagulation bis zum Moment der Verdünnung und während der Zählung möglichst zu schützen.

Bei dem Vergleich der Resultate dieser Zählungen vor und nach der Umladung muss berücksichtigt werden, dass, falls sich durch die ganze Operation die Teilchenzahl nicht ändern würde, das Verhältnis der Zahl der Teilchen in gleichem Zählraum sich verhalten müsste wie 152 : 148, da ja das Volumen des Sols bei der Umladung von 148 auf 152 ccm stieg. Als Beispiel sei hier vor allem ein Versuch angeführt, bei dem die Umladung 70 Sekunden dauerte. Es wurden beobachtet

vor der Umladung $11{\cdot}5 \pm 2{\cdot}4$, nach der Umladung $9{\cdot}4 \pm 1{\cdot}8$ Teilchen; also korrigiert $11{\cdot}5$ gegen $\frac{9{\cdot}4 \cdot 152}{148} = 9{\cdot}7$. Erfolgte jedoch die Umladung in etwa 40 Sekunden, also wie bei den eigentlichen Titrationen, so ergaben sich noch geringere Abweichungen, z. B. $6{\cdot}0 \pm 1{\cdot}5$ gegen $5{\cdot}6 \pm 1{\cdot}5$. Im Durchschnitt ergaben die Versuche eine 0 bis 18%ige Abnahme der Teilchenzahl. Da bei Berechnung der Oberfläche aus der Teilchenzahl diese, wie weiter gezeigt wird, nur als 3. Wurzel eingeht, entspricht einem Fehler von 18% in der Teilchenzahl nur ein Fehler von 5·6% in der zu berechnenden Oberfläche.

Kommt also nach der Umladung, trotz der Zunahme der absoluten Menge des Bromsilbers (entsprechend dem vor der Umladung noch vorhandenen, nicht gefällten *KBr*) eine wenn auch geringfügige, doch deutliche Abnahme der Teilchenzahl zum Vorschein, so ist in der unmittelbaren Nähe des Äquivalenzpunktes der Koagulationsgrad möglicherweise noch beträchtlicher; nach Lottermoser vermögen nämlich bei den Silberhalogeniden im Überschuss zugefügte Ag^+- oder Br^--Ionen ein bereits koaguliertes Sol wieder zu peptisieren. Aber gerade diese Leichtigkeit, mit der die zu Sekundärteilchen bereits zusammengetretenen Primärteilchen wieder auseinander gehen, zeigt, dass im Falle dieser schwammigen Niederschläge nach der Koagulation die Primärteilchen nur an ganz wenigen Stellen ihrer Oberfläche aneinanderhaften[1]). Wir haben deshalb die vor der Koagulation ermittelte Gesamtoberfläche der Primärteilchen als die bei der Adsorption der Silberionen in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes wirksame Oberfläche in Rechnung gesetzt; nach dem gesagten ist ein solches Verfahren rationeller als wenn man bei diesem Punkt die Zahl der teilweise koagulierten Teilchen bestimmen würde und zwecks Errechnung deren Oberfläche ihnen eine kompakte Struktur zuschreiben wollte.

Jedenfalls bedingt aber das Zusammentreten der Primärteilchen zu Sekundärteilchen, dass die von uns am negativ geladenen Sol bestimmte Oberfläche etwas grösser ist als die bei der Adsorption wirksame. In demselben erniedrigenden Sinne auf die zu ermittelnde Besetzungsdichte wirkt weiterhin auch der Umstand, dass bei der Koagulation der Silberhalogenide Gebilde mit anscheinend geschlossenen Hohlräumen entstehen, wofür Beweise in der anschliessenden Arbeit von W. Frankenburger angeführt sind. Auch dadurch müsste näm-

[1]) Vgl. die Fig. 2 bei Fajans und v. Beckerath, loc. cit.

lich in unseren Versuchen der Mehrverbrauch an Silberionen bei der Titration kleiner ausfallen als der Adsorption an der Gesamtoberfläche der Primärteilchen entsprechen würde, denn einerseits gehen die inneren Flächen der Hohlräume für die Adsorption verloren, andererseits kann vor Erreichen des Äquivalenzpunktes etwas von der Bromkaliumlösung in die Hohlräume eingeschlossen werden und dadurch der Verbrauch an Silberionen vermindert werden.

Während alle diese Faktoren, wie die oben beschriebenen Vorversuche zeigen, bei dem Sol III und erst recht bei dem noch verdünnteren Sol IV unsere Resultate nur sehr wenig beeinflussen können, dürfte ihr Einfluss bei den konzentrierteren Solen I und II erheblicher sein, so dass besonders die bei diesen Solen erhaltenen Besetzungsdichten nur als eine untere Grenze betrachtet werden dürfen.

Es sei noch erwähnt, dass, wie aus der gleichmässigen Beweglichkeit und Leuchtkraft der Teilchen bei einer gegebenen Verdünnung des Sols hervorgeht, zwischen den Einzelteilchen keine erheblichen Grössenunterschiede bestehen, was ja bei der Oberflächenberechnung aus der Teilchenzahl als Voraussetzung benutzt werden muss. Das völlige Dunkelbleiben des Hintergrundes im ultramikroskopischen Bild zeugt übrigens von der Abwesenheit von Amikronen, welche bei der Zählung nicht mitregistriert würden. Daraus, dass dies auch für die Umladungsversuche gilt, kann man weiterhin schliessen, dass die bei der Umladung um 8% steigende Gesamtmenge des Bromsilbers in der Hauptsache nicht zur Bildung neuer Teilchen, sondern zur Vergrösserung der bereits vorhandenen, als Kristallisationskerne wirkenden, dient. Es braucht deshalb an der an den negativen Solen bestimmten Zahl der Teilchen keine Korrektur angebracht zu werden.

3. Bestimmung der Oberfläche.

Tabelle 1 gibt die Resultate der Teilchenzählung in den benutzten negativen Bromsilbersolen und die daraus berechnete Oberfläche der Teilchen wieder. Zur Erläuterung seien hier einige Bemerkungen gemacht.

Mit I bis IV sind die vier verschiedenen benutzten Sole bezeichnet. Wie aus Zeile 2 hervorgeht und bereits im vorigen Abschnitt erwähnt wurde, enthalten alle diese Sole einen Überschuss von *KBr* in der umgebenden Lösung, bestehen aus der gleichen Menge *AgBr* und unterscheiden sich nur dadurch, dass ihre Herstellung in verschiedener Verdünnung erfolgt ist. Dadurch resultieren aber mit (von I bis IV) steigender Verdünnung Sole steigenden Dispersitätsgrades, wie dies die

Tabelle 1.

		I	II	III	IV
1.	Bezeichnung des Sols	I	II	III	IV
2.	Herstellung des Sols	25 ccm $^1/_{10}$ n. *KBr* + 23 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$	25 ccm $^1/_{10}$ n. *KBr* + 25 ccm aq + 23 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$	25 ccm $^1/_{10}$ n. *KBr* + 100 ccm aq + 23 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$	25 ccm $^1/_{10}$ n. *KBr* + 225 ccm aq + 23 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$
3.	Verdünnung des Sols auf Volumen V	$2 \cdot 10^5$ ccm	$8 \cdot 10^5$ ccm	$16 \cdot 10^5$ ccm	$16 \cdot 10^5$ ccm
4.	Mittlere Zahl z der Teilchen im Zählraum $\mathfrak{B}$	$10 \pm 1{\cdot}5$	$7{\cdot}6 \pm 1{\cdot}4$	$17{\cdot}6 \pm 2{\cdot}4$	$40{\cdot}5 \pm 5{\cdot}8$
5.	Gesamtzahl Z der Teilchen im Volumen V	$7{\cdot}69 \cdot 10^{13}$	$2{\cdot}33 \cdot 10^{14}$	$10{\cdot}8 \cdot 10^{14}$	$24{\cdot}9 \cdot 10^{14}$
6.	Mittler. Gewicht eines Teilchens	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-15}$ g	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-15}$ g	$4{\cdot}35 \cdot 10^{-16}$ g	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-16}$ g
7.	„ Volumen „ „	$9{\cdot}4 \cdot 10^{-16}$ ccm	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-16}$ ccm	$0{\cdot}67 \cdot 10^{-16}$ ccm	$0{\cdot}29 \cdot 10^{-16}$ ccm
8.	„ Radius „ „ } bei Annahme kugeliger Form	$60{\cdot}8\ \mu\mu$	$42{\cdot}3\ \mu\mu$	$25{\cdot}2\ \mu\mu$	$19\ \mu\mu$
9.	„ Oberfläche „ „ } bei Annahme kugeliger Form	$46{\cdot}3 \cdot 10^{-11}$ qcm	$22{\cdot}5 \cdot 10^{-11}$ qcm	$7{\cdot}94 \cdot 10^{-11}$ qcm	$4{\cdot}57 \cdot 10^{-11}$ qcm
10.	Gesamtzahl der Teilchen } in einem Millimol kolloidalen *AgBr*	$3{\cdot}08 \cdot 10^{13}$	$9{\cdot}32 \cdot 10^{13}$	$43{\cdot}2 \cdot 10^{13}$	$99{\cdot}6 \cdot 10^{13}$
11.	Gesamtoberfläche der Teilchen O_{Kugel} } in einem Millimol kolloidalen *AgBr*	$1{\cdot}42 \cdot 10^4$ qcm	$2{\cdot}10 \cdot 10^4$ qcm	$3{\cdot}44 \cdot 10^4$ qcm	$4{\cdot}55 \cdot 10^4$ qcm
12.	Gesamtoberfläche der Teilchen $O_{Oktaeder}$ } in einem Millimol kolloidalen *AgBr*	$1{\cdot}68 \cdot 10^4$ qcm	$2{\cdot}47 \cdot 10^4$ qcm	$4{\cdot}06 \cdot 10^4$ qcm	$5{\cdot}37 \cdot 10^4$ qcm
13.	Gesamtoberfläche der Teilchen $O_{Hexaeder}$ } in einem Millimol kolloidalen *AgBr*	$1{\cdot}77 \cdot 10^4$ qcm	$2{\cdot}6 \cdot 10^4$ qcm	$4{\cdot}27 \cdot 10^4$ qcm	$5{\cdot}64 \cdot 10^4$ qcm

folgenden Zahlen beweisen. Die nach 2. enthaltenen Sole wurden schnell auf das in Zeile 3 angegebene Gesamtvolumen stark verdünnt. Einerseits erhielt man dadurch im Zählraum des Ultramikroskops eine leicht zu überschauende, nicht zu grosse Zahl der Teilchen. Andererseits wurde auf diese Weise die Koagulation während der Zählungen auf ein unschädliches Mass gebracht.

Die in der Zeile 4 angegebene mittlere Zahl der im beleuchteten Zählraum der Küvette ($\mathfrak{V} = 26 \cdot 10^{-9}$ ccm) gleichzeitig befindlichen Teilchen ist das Mittel von jeweils etwa 150 Einzelmessungen, die unter mehrmaligen Wechsel der Küvettenfüllung und Nachprüfung durch andere Beobachter ausgeführt wurden. Die mitangegebene Fehlergrenze bezieht sich auf die mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittel. Eine Vorstellung über die erheblichen Schwankungen, die zum Teil auf die lebhafte Brownsche Bewegung, zum Teil auf die damit verknüpfte Erschwerung der Zählung zurückzuführen ist, gibt folgende Zusammenstellung von 50 Zählungen, die sich auf das Sol I beziehen. Jede neue Zeile entspricht einer Erneuerung der Küvettenfüllung.

8,	13,	11,	9,	10,	11,	7,	12,	9,	13	
11,	8,	8,	9,	9,	10,	12,	9,	10,	9	
9,	12,	10,	13,	8,	13,	11,	8,	8,	6	Mittelwert: $z = 10 \pm 1{\cdot}5$
10,	11,	10,	8,	8,	10,	9,	13,	10,	9	
9,	11,	12,	8,	7,	10,	11,	14,	10,	9	

Die Zeile 5 der Tabelle 1 gibt dann die aus der Beziehung

$$Z = \frac{z \cdot V}{\mathfrak{V}}$$

sich ergebende Gesamtzahl Z der Teilchen im Volumen V des verdünnten Sols. Für die weiteren Rechnungen, deren Ziel die Ermittlung der bei den Titrationsversuchen adsorbierenden Oberfläche der $AgBr$-Teilchen ist, wurde, auf Grund der Ausführungen des vorherigen Abschnitts, angenommen, dass bei weiterem Zufügen der bis zum Äquivalenzpunkt noch fehlenden 2 ccm der $AgNO_3$-Lösung die Zahl der Teilchen dieselbe bleibt wie bei obigen Zählversuchen. Entsprechend der benutzten 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Lösungen haben wir also $^1/_{400}$ Mol $= G = 0{\cdot}470$ g $AgBr$. Daraus und aus Z ergibt sich dann das in Zeile 6 angegebene mittlere Gewicht eines Solteilchens, und unter Heranziehung der Dichte $d = 6{\cdot}5$ des $AgBr$, das in Zeile 7 angegebene mittlere Volumen.

Um daraus die Oberfläche der Teilchen zu ermitteln, müssen bestimmte Annahmen über die Gestalt der Teilchen gemacht werden. Mit grosser Wahrscheinlichkeit wird man annehmen dürfen, dass die hier betrachteten Primärteilchen (im Gegensatz zu den durch Koagulation entstehenden Sekundärteilchen) eine kompakte Struktur besitzen. Das ist von P. Scherrer für eine Anzahl von Solen direkt röntgenographisch nachgewiesen worden, und die von R. B. Wilsey[1]) auf demselben Wege festgestellte kristallinische Struktur der „amorphen" Niederschläge der Silberhalogenide kommt sicherlich nur den Primärteilchen in diesen schwammigen Gebilden zu. Über die Gestaltung der Oberfläche dieser als kompakt angenommenen ultramikroskopischen Teilchen lässt sich aber natürlich nichts aussagen. Es wird deshalb in folgendem mit den drei Annahmen gerechnet werden, dass diese regulär kristallisierenden Teilchen als Kugel, Oktaeder[2]) oder Würfel vorliegen.

Die gesuchte Gesamtoberfläche O der Teilchen ergibt sich dann aus den experimentellen Daten $\mathfrak{B}$, V, z, d und G = Gesamtgewicht der Teilchen zu:

$$O_{\text{Kugel}} = \left(\frac{4\pi \cdot z \cdot V}{\mathfrak{B}}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{3\,G}{d}\right)^{2/3}$$

$$O_{\text{Oktaeder}} = 3^1/_2 \left(\frac{4\,z \cdot V}{\mathfrak{B}}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{3\,G}{d}\right)^{2/3}$$

$$O_{\text{Hexaeder}} = 6 \cdot \left(\frac{z \cdot V}{\mathfrak{B}}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{G}{d}\right)^{2/3}.$$

Es verhält sich

$$O_{\text{Kugel}} : O_{\text{Okt.}} : O_{\text{Hex.}} = 1 : 1{\cdot}18 : 1{\cdot}24.$$

Die so berechneten Werte sind für 1 Millimol $AgBr$ (statt 2·5 Millimol, die zu den Versuchen benutzt wurden) in den Zeilen 11 bis 13 der Tabelle 1 angegeben. Wie man sieht, wächst die adsorbierende Oberfläche in den Solen I bis IV im Verhältnis etwa 1 bis 3.

4. Bestimmung der Menge adsorbierter Silberionen.

Die zu den Titrationen verwendeten $^1/_{10}$ norm. Lösungen wurden zwecks Bestimmung der gegenseitigen Äquivalenz sowohl nach ihrem absoluten Titer wie auch direkt miteinander verglichen. Der absolute

---

[1]) Phil. Mag. **42**, 262 (1921); vgl. auch F. Haber, Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1717 (1922).

[2]) Mikroskopische aus ammoniakalischer Lösung auskristallisierte Bromsilberkristalle zeigen nur [111] Flächen.

Titer wurde bei der Silbernitratlösung durch elektrolytische Silberbestimmung ermittelt und ergab im Mittel von vier Bestimmungen, dass

in 1 ccm der $AgNO_3$-Lösung 0·010717 ± 0·000005 g[1]) Ag

enthalten sind.

Bei der Kaliumbromidlösung wurde der Gehalt durch Titrationen nach Gay-Lussac[2]) bestimmt, wobei eine aus einer gewogenen Menge des reinsten metallischen Silbers hergestellte Lösung, die uns freundlichst vom hiesigen Atomgewichtslaboratorium zur Verfügung gestellt wurde, zum Vergleich diente. Im Mittel von 5 Bestimmungen ergab sich, dass

1 ccm der KBr-Lösung 0·010572 ± 0·000003 g Ag

äquivalent ist.

Daraus folgt, dass einander äquivalent sind:

25·00 ccm der KBr-Lösung und 24·66 ccm der $AgNO_3$-Lösung.

Dieses Resultat wurde noch durch direkte gegenseitige Titrationen der beiden Lösungen nach Gay-Lussac geprüft, die teils durch Eintropfen der Silbernitratlösung in die salpetersaure Kaliumbromidlösung (2 ccm reiner HNO_3 konz. auf 25 ccm $^1/_{10}$ norm. KBr), teils umgekehrt ausgeführt wurden. Stets wurden 25 ccm der Lösungen titriert, die durch Zufügen von Wasser auf verschiedene Verdünnungen gebracht waren.

In sieben Versuchen wurden auf 25·00 ccm der KBr-Lösung verbraucht von der $AgNO_3$-Lösung

24·68, 24·69, 24·65, 24·60
24·65, 24·65, 24·68 } Mittel 24·66 ± 0·012.

Die auf den beiden Wegen erhaltene Zahl 24·66 ccm $AgNO_3$ pro 25 ccm KBr-Lösung wollen wir den weiteren Betrachtungen zugrunde legen.

Für die Adsorptionsmessungen wurden, wie das in den Abschnitten 2 und 3 beschrieben ist, die entsprechenden Bromsilberfällungen, nach den Angaben der Tabelle 1 („Herstellung des Sols"),

---

[1]) Diese und die folgenden Angaben der Fehlergrenze beziehen sich auf den mittleren Fehler des Mittels.

[2]) Weshalb bei der in saurer Lösung arbeitenden Gay-Lussacschen Methode, die ja auch die Grundlage der klassischen Richardschen Titration bildet, die Adsorption von Silberionen vermieden wird, vgl. Abschnitt 6.

vorgenommen und dann wurde rasch das weitere Eintropfen der $AgNO_3$-Lösung fortgesetzt, bis ausfallendes Silberchromat das Erreichen der gewünschten Endkonzentration von Silberionen anzeigte[1]). Da die Chromationenkonzentration stets $^1/_{200}$ Mol/Liter betrug, ergibt sich für die Konzentration der zugleich in Lösung befindlichen Silberionen aus dem bekannten Löslichkeitsprodukt $C_{CrO_4''} \cdot C^2_{Ag^+} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$

$$C_{Ag^+} = \sqrt{200 \cdot 1{\cdot}7 \cdot 10^{-12}} = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter}^{2)}.$$

Zwecks Verhinderung der Koagulation wurde möglichst rasch titriert; die Gesamtdauer einer Titration betrug etwa $2^1/_2$ Minuten, die letzten 2 ccm wurden in etwa 40 Sekunden zugefügt.

Von dem bis zur bestimmten Rotfärbung[3]) der ständig geschwenkten Flüssigkeit verbrauchten Volumen der Silbernitratlösung wurde natür-

---

[1]) Es sei hier noch eine sowohl bei den ausgeführten Gay-Lussac als auch bei den Mohrschen Titrationen beobachtete Erscheinung erwähnt. Das im Lauf der Titration ausfallende Bromsilber zeigte eine normale schwammige Form. Bei vorsichtiger Annäherung an den Äquivalenzpunkt zeigt sich nun eine auffallende Tendenz des Niederschlages, beim Schütteln eingewirbelte Luftbläschen in Form dünner, kugliger Häutchen zu umhüllen. Noch prägnanter tritt dies hervor, wenn die Gay-Lussac Titrationen in Gegenwart einer, über der wässrigen Lösung befindlichen Schicht halogenfreien Äthyläthers ausgeführt werden. Während nämlich bei grösserem Überschuss von Kaliumbromid das gebildete Bromsilber beim Durchschütteln der wässrigen Phase mit Äther sich rasch zu Boden setzt, beginnt es von einem Punkt an, der etwa 0·3 ccm vor dem Äquivalenzpunkt (bei 25 ccm titrierter $^1/_{10}$ norm. KBr-Lösung) liegt, in der Grenzfläche Äther-wässrige Lösung in Form hängender, aufgebauchter Häutchen zu verbleiben; dieses Verhalten zeigt es immer stärker bis zum Äquivalenzpunkt, bei dem es in Gestalt vieler Kügelchen (von $AgBr$ umhüllte Äthertröpfchen von etwa 2 bis 4 mm Durchmesser) in der Grenzschicht schwebt. Beim Übertitrieren sinkt es dann wieder, wie vorher, zu Boden. Diese Erscheinung kann dazu dienen, die Annäherung an den Äquivalenzpunkt bei der Titration zu kennzeichnen.

[2]) Da somit am Endpunkt der Titration die Konzentration der Ag-Ionen $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter ist, statt, wie in der in reinem Wasser gesättigten Lösung des $AgBr$ $\sqrt{3{\cdot}5 \cdot 10^{-13}} = 6{\cdot}10^{-7}$ Mol/Liter, ist auch die Konzentration der Bromionen statt $6 \cdot 10^{-7}$ nur $\frac{3{\cdot}5 \cdot 10^{-13}}{1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}} = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter. Die zur Ausfällung von $6 \cdot 10^{-7} - 0{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter der Bromionen nötige Menge von Ag-Ionen müsste eigentlich von den in der 3. Spalte der Tabelle 2 angegebenen Zahlen abgezogen werden. Da aber, wie eine einfache Rechnung zeigt, die Korrektur unter 1% liegt, kann von ihr abgesehen werden.

[3]) Das Ausfällen des Ag_2CrO_4 über die erste Spur hinaus (zwecks deutlicher Rotfärbung) mindert die Konzentration der CrO_4-Ionen unter ihren ursprünglichen Wert etwas herab und erhöht deshalb die im Gleichgewicht mit dem Silberchromat stehende Konzentration der Ag-Ionen. Das bedingt aber unter den angewandten Versuchsbedingungen eine Verschiebung von $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ zu höchstens $1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter.

lich der für jede Verdünnung festgestellte entsprechende Verbrauch ohne Kaliumbromid abgezogen.

Als Beispiel seien hier die bei den Solen II und IV (Tabelle 1) erhaltenen korrigierten Werte angeführt.

Auf je 25 ccm $^1/_{10}$ norm. KBr-Lösung Verbrauch an $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung in ccm.

Sol II.

24·80,	24·76,	24·74,	24·70,	24·72,	24·76	Mittel:
24·68,	24·72,	24·72,	24·76,	24·74,	24·70	24·73 ± 0·01.

Sol IV.

24·82,	24·92,	24·92,	24·86,	24·88	Mittel:
24·86,	24·92,	24·88,	24·84,	24·88	24·88 ± 0·01.

Daraus und aus dem bei den Gay-Lussacschen Titrationen gefundenen Wert 24·66 ± 0·01 ergibt sich der der Adsorption von Silberionen entsprechende Mehrverbrauch A über den Äquivalenzpunkt hinaus zu:

Sol II $A = 24{\cdot}73 \pm 0{\cdot}01 - 24{\cdot}66 \pm 0{\cdot}01 = 0{\cdot}07 \pm 0{\cdot}02$ ccm,

Sol IV $A = 24{\cdot}88 \pm 0{\cdot}01 - 24{\cdot}66 \pm 0{\cdot}01 = 0{\cdot}22 \pm 0{\cdot}02$ ccm.

Berücksichtigt man, dass 1 ccm der Silbernitratlösung 0·1 Millimol enthält, und dass aus 25 ccm der KBr-Lösung 2·5 Millimol $AgBr$ entstehen, so ergibt sich aus A die adsorbierte Menge Silberionen

$$C = A \cdot \frac{0{\cdot}1 \text{ Millimol } Ag^+}{2{\cdot}5 \text{ Millimol } AgBr}.$$

Auf diesem Wege ergibt sich die Tabelle 2.

Tabelle 2.

Bromsilbersol		Menge der adsorbierten Ag-Ionen C in Millimol pro 1 Millimol $AgBr$
Bezeichnung	Konzentration	
I	$^1/_{20}$ norm.	0·0012
II	$^1/_{30}$ „	0·0028
III	$^1/_{60}$ „	0·0060
IV	$^1/_{110}$ „	0·0088

Man ersieht aus der Tabelle 2 und den Zeilen 11 bis 13 der Tabelle 1, dass parallel dem Wachsen der Gesamtoberfläche der Teilchen (in einem Millimol des *AgBr*) mit steigender Verdünnung des Sols auch die Menge adsorbierter *Ag*-Ionen vom Sol I bis IV ansteigt.

5. Besetzungsdichte.

Der folgenden Berechnung der Besetzungsdichte aus der in Tabelle 1 angegebenen Oberfläche O[1]) und den Werten C[1]) der Tabelle 2 liegt die Vorstellung zugrunde, dass die adsorbierten Silberionen ähnlich wie im Gitter die Bromionen der Bromsilberteilchen bedecken. Berücksichtigt man, dass aus C und der Loschmidschen Zahl $L = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ sich die absolute Zahl der adsorbierten Silberionen zu $\frac{C \cdot L}{1000}$ ergibt, und bezeichnet man die absolute Zahl der Bromionen pro 1 qcm Bromsilberoberfläche mit B, so folgt die Besetzungsdichte D

$$D = \frac{\text{Zahl der adsorbierten } Ag\text{-Ionen}}{\text{Zahl der Bromionen der Oberfläche}} = \frac{C \cdot L}{1000 \cdot O \cdot B}.$$

Die Werte von B ergeben sich nach den röntgenometrischen Messungen von Wilsey[2]) für die [100] Netzebenen zu

$$B_{\text{Hex.}} = \frac{1}{2 \cdot (2{\cdot}89 \cdot 10^{-8})^2} = 5{\cdot}99 \cdot 10^{14} \frac{Br\text{-Ionen}}{1 \text{ qcm } AgBr}.$$

Für die [111] Netzebenen folgt unter Berücksichtigung, dass in einem elektrisch neutralen oktaedrischen Kristallteilchen die Hälfte der Oberfläche aus Bromionenebenen, die andere Hälfte aus Silberionenebenen besteht,

$$B_{\text{Okt.}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3} \cdot (2{\cdot}89 \cdot 10^{-8})^2} = 3{\cdot}46 \cdot 10^{14} \frac{\text{Bromionen}}{1 \text{ qcm } AgBr}.$$

Auf diese Weise ergibt sich die Tabelle 3.

Wäre die Adsorption, bezogen auf die Flächeneinheit oder auf eine bestimmte Menge der anlagernden Bromionen, bei allen Solen konstant, so müssten die Zahlen in jeder Horizontalreihe der obigen Tabelle gleich sein. In Wirklichkeit findet man aber eine Zunahme

---

1) Sowohl O als C sind auf 1 Millimol des *AgBr*-Sols bezogen.

2) Loc. cit.

3) $D = \frac{\text{Zahl der adsorbierten } Ag\text{-Ionen}}{\text{Zahl der } Br\text{-Ionen der } AgBr\text{-Oberfläche}}.$

4) Für Kugelform ist dabei derselbe Wert von B angenommen wie für Hexaederform.

Tabelle 3.

Besetzungsdichte D[3]) des $AgBr$ mit Ag-Ionen.

Bezeichnung des Sols	I	II	III	IV
Kugelform[4]) der Teilchen . .	($^1/_{12}$)	$^1/_7$	$^1/_{5\cdot7}$	$^1/_{5\cdot1}$
Oktaederform „ „ . .	($^1/_8$)	$^1/_5$	$^1/_{3\cdot9}$	$^1/_{3\cdot5}$
Hexaederform „ „ . .	($^1/_{15}$)	$^1/_9$	$^1/_{7\cdot1}$	$^1/_{6\cdot4}$

der adsorbierten Silberionen in der Reihe vom Sol I bis IV. Die von den anderen besonders stark abweichenden Zahlen für Sol I sind nicht weiter verwunderlich. Erstens spielen hier die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Menge adsorbierter Ionen eine grosse Rolle: beträgt die Unsicherheit der Grösse A, also auch von C schon beim Sol II, wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, etwa 30%, so fällt sie bei der weniger als halb so grossen Adsorption beim Sol I natürlich besonders stark ins Gewicht. Weiterhin tritt gerade beim Sol I bei der Titration die Koagulation in sichtbarer Weise ein, so dass die für die Adsorption wirksame Oberfläche sicherlich kleiner ist als die auf Grund der Zählung der Primärteilchen angenommene. Wir können deshalb die kleinere Besetzungsdichte beim Sol I als scheinbar betrachten und die aus diesem Grunde eingeklammerten Werte von der weiteren Diskussion ausschliessen. Inwieweit für den Gang der Werte vom Sol II zum Sol IV die Messungsfehler bzw. die mit der Verdünnung abnehmende Koagulation verantwortlich zu machen ist, sei dahingestellt[1]). Man kann also als Resultat der Versuche feststellen, dass, die einfache angenommene Gestalt der Teilchen vorausgesetzt, bei der A d s o r p t i o n d e r S i l b e r i o n e n d u r c h B r o m s i l b e r i m G l e i c h g e w i c h t m i t e i n e r L ö s u n g v o n $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ M o l / L i t e r S i l b e r i o n e n e t w a j e d e s v i e r t e b i s z e h n t e B r o m i o n d e r O b e r f l ä c h e e i n S i l b e r i o n t r ä g t.

Es wird von grossem Interesse sein, den Verlauf der Adsorptionsisotherme für wachsende Konzentration der Silberionen in der Lösung

[1]) Es wäre noch an zwei Faktoren zu denken, die eine verschiedene Besetzungsdichte bei den untersuchten Solen bedingen könnten. Einerseits enthält die Gleichgewichtslösung neben der in allen Solen gleichen Konzentration an K_2CrO_4 wechselnde Konzentrationen von KNO_3. Ob und wie dieses die Adsorption der Silberionen beeinflusst, lässt sich aber nicht übersehen. Andererseits wäre bei den hier untersuchten Teilchengrössen, entsprechend der Zunahme der Löslichkeit mit fallender Grösse der Teilchen eine Abnahme der spezifischen Adsorption von Sol I bis IV zu erwarten. Möglicherweise wird aber dieser Effekt durch die anderen oben erwähnten Faktoren überdeckt.

zu bestimmen, um die mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehende Erwartung zu prüfen, dass hier beim „Sättigungswert“ der Adsorption höchstens ein Silberion pro ein Bromion der Oberfläche angelagert wird, denn es ist natürlich nicht gut denkbar, dass ein ganz mit Silberionen bedecktes Bromsilberteilchen weitere Silberionen anlagert[1]. Eine Andeutung für die Richtigkeit dieser Erwartung kann man einer Verknüpfung der Messungen von Lottermoser und Rothe mit unseren obigen Resultaten entnehmen. Aus den Messungen dieser Autoren findet man durch Extrapolation im Falle der Adsorption von $AgNO_3$ am AgJ, dass bei der Sättigung etwa viermal mehr adsorbiert wird als bei der auch in unseren Versuchen angewandten Konzentration der Lösung von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter. Da das AgJ schwerer löslich ist als $AgBr$, ist bei letzterem ein etwas weniger steiler Anstieg der Adsorptionstherme zu erwarten, so dass in unserem Falle die Bedeckung jedes vierten bis zehnten Bromions weniger als ein Viertel der Bedeckung beim Sättigungspunkt ausmachen dürfte. Für die Sättigung würde sich also in der Tat die Bedeckung fast jeden Bromions ergeben.

Es muss noch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass sowohl dieser Schluss als auch die in der Tabelle 3 angegebenen Besetzungsdichten von der hypothetisch angenommenen Form der Solteilchen abhängig sind. Um zu zeigen, wie gross die dadurch bedingte Unsicherheit ist, wollen wir ein Teilchen des Sols IV betrachten, dessen Gewicht $1{\cdot}85 \cdot 10^{-16}$ g, dessen Volumen $0{\cdot}29 \cdot 10^{-16}$ ccm ist. Als Würfel gedacht hat ein solches Teilchen die Oberfläche $5{\cdot}64 \cdot 10^{-11}$ qcm und in einer Kante liegen etwa 106 Ionen eines Vorzeichens. Als eine bei Berücksichtigung der Wirkung der Oberflächenspannung extreme Abweichung von der Würfelform können wir uns dasselbe Teilchen als Plättchen vorstellen, dessen Länge und Breite 20mal grösser als die Höhe ist, denn ein solches Plättchen hätte nur 6 bis 7 Ionen eines Vorzeichens in der der Höhe entsprechenden Kante. Die Oberfläche des Plättchens ist $12{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$ qcm, also nur doppelt so gross wie die des Würfels.

Da somit die von uns in Rechnung gesetzte Oberfläche infolge der angenommenen Form hoher Symmetrie etwas zu klein, infolge der

[1] Vgl. die Besetzungsdichten bei der Adsorption von Gasen an Glimmer [(Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917); **40**, 1361 (1918)]; von Farbstoffen an $BaSO_4$ [(F. Paneth und Vorwerk, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 480 (1922)]; von Silberionen am metallischen Gold und Silber [(H. Euler, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 446 (1922)].

Koagulation etwas zu gross sein dürfte, werden die Zahlen der Tabelle 3 kaum beträchtlich von den wahren Besetzungsdichten abweichen und geben wohl deren Grössenordnung jedenfalls richtig an.

6. Folgerungen.

Es sei noch betont, dass der hier studierte Fall der Adsorption, neben der durchsichtigen von F. Paneth[1]) untersuchten „Austauschadsorption“ bei Isotopen als das einfachste Beispiel der Anlagerungsadsorption gelten kann. Das Kristallgitter eines Salzes adsorbiert die eine Art der es aufbauenden Ionen. Die Natur der Adsorptionskräfte ist hier somit identisch mit der Natur der das Adsorbens zusammenhaltenden Kräfte. Der Zusammenhang zwischen solchen, wechselseitig erfolgenden Adsorptionen der beiden Ionenarten und dem Wachstum der Salzkriställchen beim Entstehen aus übersättigten Lösungen ist leicht einzusehen[2]).

Dabei ergibt sich auch ein sehr anschauliches Bild für die quantitativ durch den Satz vom Löslichkeitsprodukt geregelte Beeinflussung der Löslichkeit eines solchen binären Salzes durch einen Überschuss der einen Ionenart. Nehmen wir der Einfachheit halber ein schwer lösliches Salz an, dessen beide Ionen gleich stark von eigenem Gitter adsorbiert werden, d. h. es sind in Berührung mit der gesättigten Lösung in reinem Wasser beide Ionen in gleicher Konzentration in Lösung zugegen, es herrscht somit keine Potentialdifferenz zwischen Salz und Lösung. Fügen wir nun eines der Ionen, sagen wir das Kation, im Überschuss zu, so muss jetzt wegen der Störung des „Adsorptionsgleichgewichts“ dieses an die Anionen des Gitters angelagert werden, bedeckt diese zum Teil und verleiht dem Gitter eine positive Ladung. Dadurch wird aber das Gleichgewicht mit den Anionen der Lösung gestört, was man sowohl daraus ersieht, dass die von positiven Ionen bedeckten Anionen des Gitters für den kinetischen Austausch mit der Lösung ausgeschaltet sind, als auch daraus, dass die, eine überschüssige positive Ladung tragende Oberfläche verstärkte anziehende Kräfte auf die Anionen der Lösung ausübt. Es müssen somit so lange neue Anionen aus der Lösung an das Gitter angelagert werden, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand mit einer verkleinerten Konzentration der Anionen einstellt. Das bedeutet aber nichts anderes, als dass die Löslichkeit des Salzes durch den Überschuss der Kationen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 445 (1922).

[2]) K. Fajans und F. Richter, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 700 (1915).

erniedrigt wird. Es ist klar, dass die nähere Untersuchung der ganzen Adsorptionsisotherme[1]) beider Ionen auch einen quantitativen Zusammenhang mit dem Satz vom Löslichkeitsprodukt ergeben muss. Zwei Punkte lassen sich aber jetzt schon übersehen. Da erstens die Adsorption der Kationen in dem betrachteten Falle um so grösser ist, je grösser deren zur Lösung zugesetzte Überschuss, muss auch parallel dazu die ausgefällte Menge von Anionen zunehmen, die Löslichkeit somit abnehmen, also qualitativ ganz entsprechend dem Massenwirkungsgesetz. Zweitens lässt sich ein Zusammenhang herstellen zwischen der Konsequenz des Satzes vom Löslichkeitsprodukt, wonach ein bestimmter absoluter Überschuss der einen Ionenart in der Lösung um so stärker die Löslichkeit herabsetzt, je kleiner das Löslichkeitsprodukt, d. h. die Löslichkeit in reinem Wasser ist und der auf solche Anlagerungsadsorptionen eigener Ionen ausgedehnten Panethschen[2]) Adsorptionsregel. Denn nach dieser Regel werden die Ionen um so stärker adsorbiert, je schwerer löslich das Salz ist. Je stärker aber die Adsorption, um so grösser auch die Störung des Lösungsgleichgewichts.

Als analytische Anwendung der obigen Resultate ergibt sich ohne weiteres, dass bei der Mohrschen Titrationsmethode in zu verdünnten Lösungen ein zu grosser Verbrauch an Silbernitrat eintritt; wie aus Abschnitt 4 ersichtlich beträgt der Titrationsfehler beim Sol IV beinahe 1%. Die von F. P. Treadwell[3]) erwähnte, bei der Volhardschen Titrationsmethode zum Vorschein kommende Adsorption von Rhodankalium am ausgefallenen Silberrhodanid ist ein ganz analoger Fall: es handelt sich hier um die Adsorption der Rhodanionen an dem schwer löslichen Salz. Bei der in saurer Lösung arbeitenden Gay-Lussacschen Methode wird die Adsorption von Silberionen offenbar deshalb vermieden, weil hier die Wasserstoffionen an die Bromionen des Gitters angelagert werden[4]).

7. Zusammenfassung.

Die Adsorption von Silberionen aus einer Silbernitratlösung bestimmter Konzentration an Bromsilberteilchen wurde dadurch unter-

---

[1]) Vgl. die Adsorptionstherme in den in gewisser Hinsicht analogen von Langmuir studierten Fällen, loc. cit.

[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914).

[3]) Analytische Chemie, II. Band.

[4]) Vgl. K. Fajans und K. v. Beckerath, loc. cit.

sucht, dass die adsorbierende Gesamtoberfläche des Bromsilbers durch Teilchenzählung einer kolloidalen Lösung kurz vor der Koagulation bestimmt, die Menge der adsorbierten Silberionen aus den Abweichungen der Mohrschen von der Gay-Lussacschen Titrationsmethode ermittelt wurde.

Es ergab sich, dass im Adsorptionsgleichgewicht mit einer Silberionenlösung von der Konzentration $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter (in Gegenwart von KNO_3) ungefähr jedes vierte bis zehnte Bromion der Bromsilberoberfläche ein überschüssiges Silberion anlagert.

München, Chem. Lab. der bayer. Akad. der Wissensch.,
Physik.-chemische Abtlg.

Über die spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers und ihre Beeinflussung durch adsorbierte Stoffe[1].

Von

W. Frankenburger.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 22.)

A. Einleitung.

I. Allgemeine Ansichten über die photochemische Zersetzung der Silberhalogenide.

Über den Mechanismus der Lichtzersetzung der Silberhalogenide sind die Ansichten der verschiedenen Forscher noch geteilt. Es ist zwar zweifelsfrei nachgewiesen worden[2], dass bei der im Licht erfolgenden Verfärbung dieser Körper das betreffende Halogen in Freiheit gesetzt wird und dass dieser Halogenabspaltungsprozess im Dunkeln in umgekehrter Richtung verläuft[3], fernerhin dass in Gegenwart halogenbindender Stoffe der Zersetzungsprozess begünstigt wird[4]; jedoch liegen über die Natur des im Lichte geschwärzten, bzw. „entwickelbar" gemachten Produktes noch bis in die jüngste Zeit mehrere Theorien vor. Die naheliegendste Annahme, nämlich die einer Entstehung von Silber bei der Belichtung, fand aus dem Grund zunächst keinen allgemeinen Anklang, weil die chemischen Eigenschaften des Schwärzungsproduktes

[1] Vgl. den Bericht über diese Arbeit auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft 1922: K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 499 (1922).

[2] Vgl. J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, S. 340, München und Leipzig 1920.

[3] D. Tomassi, Berl. Ber. **12**, 136 (1879); R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1899).

[4] Vgl. z. B. J. Plotnikow, loc. cit., S. 343; H. Vogel, Handb. d. Photographie, S. 193 ff., 1890; J. M. Eder, Ausführl. Handb. d. Photographie, 1. Bd., 2. Teil., S. 240, 1906.

sowie seiner Vorstufe, des „latenten Bildes“ der photographischen Platte, sich mit denen des metallischen Silbers keineswegs deckten. Um diese Diskrepanz zu beseitigen, schritt ein Teil der Forscher[1]) zur Formulierung gewisser „Subhaloide“ (Ag_2Hal, allgemein Ag_nHal_{n-m}): ganze Reihen solcher Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften, sowohl bezüglich Färbung als auch Lichtempfindlichkeit wurden als individuelle chemische Verbindungen theoretisch aufgestellt[2]). Von einem neueren Gesichtspunkt aus wurde das Problem betrachtet, indem es mit den Erfahrungstatsachen der Kolloidchemie in Zusammenhang gebracht wurde. Im Anschluss an die Untersuchungen von Carey Lea[3]), R. Lorenz und K. Hiege[4]), sowie von Lüppo Cramer[5]) nimmt heute wohl die Mehrzahl der Forscher sowohl beim Prozess der latenten Bildentstehung als auch bei der direkten Schwärzung die Bildung von kolloidal im Halogensilber verteiltem Silber bzw. einer „festen Lösung“ von Silber in Halogensilber an. Ein umfangreiches Versuchsmaterial, aus dem besonders die Ergebnisse von Heyer[6]), M. Volmer und K. Schaum[7]), W. Reinders[8]), K. Sichling[9]) und C. Tubandt[10]) hervorgehoben seien, stützt diese Ansicht, wenn auch noch viele speziellere Fragen einer Klärung bedürfen. Der Vorteil dieser Auffassung liegt einerseits darin, dass sie für den Verteilungszustand des Silbers im Halogensilber alle möglichen Übergänge zwischen vereinzelten Atomen und grösseren Silberpartikeln zulässt und damit die Mannigfaltigkeit der Photohaloide verständlich macht, andererseits

---

[1]) Vgl. z. B. J. M. Eder, Photogr. Korr. **1905**, 423 ff.; Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 60 (1908); ferner die zusammenfassende Darstellung in W. Nernst, Theoret. Chemie, S. 872 ff., 1921.

[2]) Z. B. existieren nach Trivelli (Koningl. Ak. v. Wetensch., S. 724, Amsterdam 1909) ein α-Subbromid Ag_8Br_7 von grüner, β-Subbromid Ag_8Br_6 von blauer, γ-Subbromid Ag_8Br_5 von roter, δ-Subbromid Ag_8Br_4 von gelber Farbe.

[3]) Kolloidales Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo Cramer, Dresden 1908.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **92**, 27 (1915); R. Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 277 (1900).

[5]) Vgl. z. B. Kolloidchemie u. Photographie, Dresden **1921**; Das latente Bild, Knapp, Halle 1911; Studien über die Natur des latenten Lichtbildes, Photogr. Korr. **1901**, 1.

[6]) Diss., S. 14, Leipzig 1902.

[7]) K. Schaum, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 488 (1908); Verh. d. d. Physik. Ges. **13**, 676 (1911); ferner M. Volmer u. K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. **13**, 676 (1911).

[8]) W. Reinders und C. J. v. Nieuwenburg, Kolloidzeitschr. **10**, 36 (1912); W. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 213, 356, 677 (1911).

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 1 (1911).

[10]) C. Tubandt und G. Eschenhagen, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 489 (1922).

die Abweichungen im Verhalten des kolloidalen Silbers vom metallischen Silber auf ähnliche Erscheinungen der Kolloidchemie zurückzuführen erlaubt.

Eine dritte Theorie nimmt als teilweisen oder einzigen Lichtprozess die Bildung eines Oxyhalogenides an: Das Vorhandensein von Oxyden im Schwärzungsprodukt sowie gewisse Begünstigungen des Zersetzungsprozesses durch Luftsauerstoff und Feuchtigkeit gaben die Veranlassung zu dieser Ansicht (vgl. S. 305 u. 322)[1].

Noch mehr als bei der Frage nach der chemischen Natur der Belichtungsprodukte gehen die Angaben und Ansichten in bezug auf den Mechanismus der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide auseinander. Hier wie dort ist der Grund hierzu wohl vor allem darin zu suchen, dass die verschiedenen Autoren unter recht verschiedenen Bedingungen gearbeitet haben: Man untersuchte das Verhalten frisch gefällter Halogensilberniederschläge, bindemittelfreier „Schichten", Gelatine- und Kollodiumemulsionen, es bestehen auch Unterschiede in der Fällungsmethode der Niederschläge und den mitanwesenden Stoffen, sowie in der Art der Belichtung.

Zwar wurde die Bedeutung all dieser Faktoren oftmals erkannt und betont; dennoch werden diese, für den Reaktionsverlauf entscheidenden Bedingungen — besonders in älteren Arbeiten — nicht immer entsprechend gewürdigt und die unter speziellen Verhältnissen gewonnenen Versuchsergebnisse umfassenden Theorien zugrunde gelegt.

Beschränken wir die weiteren Betrachtungen zunächst auf das bindemittelfreie Bromsilber, so sind es offenbar hauptsächlich die Fällungsmethode, die nachherige Behandlung und das umgebende Medium, welche ihm die verschiedensten Grade von Lichtempfindlichkeit zu verleihen vermögen. Eine von Stas[2]) herrührende und in der älteren Literatur vielfach vertretene Ansicht führt dieses verschiedene Verhalten auf das Vorhandensein mehrerer Modifikationen des Bromsilbers zurück, die sich etwa wie gelber und roter Phosphor zueinander verhalten. Da jedoch weder von einem gegenseitigen Umwandlungspunkt solcher Modifikationen noch von verschiedener Kristall-

[1]) Es sei hier auch noch auf eine von Schultz Sellack [Pogg. Ann. **23**, 161 (1871)], H. Scholl [Ann. d. Physik **304**, 149 (1899)] und Lüppo Cramer (Das latente Bild, S. 2 ff.) beobachtete, scheinbar ohne gleichzeitige chemische Veränderung erfolgende Zerstäubung der Silberhaloide im Licht hingewiesen. In späteren Arbeiten führt Lüppo Cramer diese Erscheinung auf eine primär erfolgende Halogenabspaltung im Innern des belichteten „Kornes" zurück, eine Deutung, die viel Wahrscheinlichkeit besitzt.

[2]) Oeuvres, zitiert nach H. Vogel, Photochemie, S. 158 ff.; Ann. de Chim. et de Phys. **3** (1874); Mém. de l'Acad. r. de Belgique **35**, 157.

form (wie etwa beim Jodsilber) beim Bromsilber etwas bekannt ist, sondern im Gegenteil röntgenographische Messungen[1]) an Bromsilber- und Chlorsilberniederschlägen erweisen, dass in diesen, früher stets als amorph bezeichneten Fällungen Konglomerate von Mikrokristallen derselben Symmetrie vorliegen, wie sie grössere aus Lösungen gezüchtete Kristalle dieser Silberhalogenide aufweisen[2]), ist die Annahme verschiedener Modifikationen unhaltbar geworden. Der innere Aufbau der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Bromsilberteilchen scheint somit identisch zu sein; dies gilt aber nicht für die Oberflächenbeschaffenheit der erhaltenen Präparate. Dass Stoffe, welche die Oberfläche der Silberhaloidpartikeln bedecken, deren Lichtempfindlichkeit zu beeinflussen vermögen, wurde bereits in gewissen, vor allem von H. W. Vogel[3]) und J. M. Eder[4]) aufgestellten Theorien der optischen Sensibilisierung der photographischen Platte durch Farbstoffe ausgesprochen[5]). Durch die Anlagerung gewisser Ionen und Moleküle des umgebenden Mediums an das Silberhaloid entstehen offenbar Adsorptionsverbindungen und hiermit Oberflächenschichten verschiedener Eigenschaften, ein Umstand, der eine Reihe der widersprechenden Angaben der Literatur erklärlich erscheinen lässt. Sowohl bei den Fällungs- und Reifungsmethoden, als auch bei der optischen Sensibilisierung der photographischen Platte ist in den meisten Fällen, in denen Unterschiede in der anfänglichen spektralen (vgl. dazu S. 320) Lichtempfindlichkeit des Silberhalogenids auftreten, die Anlagerung der-

---

[1]) R. B. Wilsey, Phil. Mag. (6) **42**, 262 (1921).

[2]) Zwei kubisch flächenzentrierte Raumgitter, je eines der *Ag*- und *Hal*-Ionen so ineinandergestellt, dass das ganze Gitter einfach kubische Symmetrie aufweist, wobei die *Ag*- und *Hal*-Ionen in allen drei Richtungen des Raumes abwechselnd die Gitterpunkte bilden. Vgl. P. v. Groth, Elemente der chem. und physikal. Kristallographie, S. 76, 1921.

[3]) Photochemie, S. 210ff. Anmerkung, sowie Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 978 (1874).

[4]) Handb. d. Photogr., Bd. I, 3. Teil, S. 270f., Halle 1912.

[5]) Bekanntlich üben die als optische Sensibilisatoren wirkenden Farbstoffe nur dann einen Einfluss aus, wenn sie das emulgierte *AgBr* selbst „anfärben“ (H. Vogel, Photochemie, S. 209; Lüppo Cramer, Kolloidch. u. Photogr., S. 75), d. h. wenn sie an dessen Oberfläche adsorbiert sind. Gegenwart des Farbstoffes lediglich im Bindemittel (Gelatine, Kollodium) sensibilisiert nicht, dagegen beeinflusst die fest am Plattenkorn haftende Gelatine dessen Empfindlichkeit [vgl. G. Quincke, Ann. d. Physik **11**, 316, 1110 (1903)]. Ausser den unter 3. und 4. zitierten Theorien seien noch erwähnt: J. Stark, Physik. Zeitschr. **9**, 481, 661, 894 (1908): Wirkung des Fluoreszierens der Farbstoffe; J. Franck, Zeitschr. f. Physik **9**, 259 (1922): Lichtelektrisch angeregte Elektronen des Farbstoffes übertragen ihre Energie auf benachbarte *AgBr*-Moleküle und dissoziieren sie „quasithermisch“.

artig wirksamer Stoffe an der Teilchenoberfläche nachweisbar, in anderen, noch nicht näher untersuchten Fällen ist sie mit gutem Grund anzunehmen. Die folgenden Untersuchungen bezweckten, an einigen, besonders einfachen Beispielen diese Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers von seiner Oberflächenbeschaffenheit zu studieren.

II. Anlass zur Arbeit.

a) Grundlegende Tatsache.

Ein typischer Fall für die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers von seiner Oberflächenbeschaffenheit liess sich in dem prägnanten Unterschied vermuten, den die durch Wechselwirkung von Lösungen von Ag^+-Ionen mit Br^--Ionen erzeugten Fällungen aufweisen, je nachdem, ob die eine oder andere Ionenart im Überschuss über den Äquivalenzbetrag zugegen ist. Wie nämlich schon in der älteren Literatur[1]) mehrfach erwähnt ist, schwärzen sich die im Überschuss des Silbersalzes entstandenen Niederschläge (Silberkörper) im Licht bedeutend rascher als die im Überschuss des Halogenids gefällten (Bromkörper). Beim Jodsilber geht die Differenz im Verhalten beider Fällungsarten so weit, dass die mit Jodidüberschuss erzeugten Fällungen sich überhaupt nicht sichtbar im Licht verfärben, während die im Silbernitratüberschuss erzeugten deutlich dunkeln; beim Bromsilber erleiden die Bromkörper selbst nach mehrstündigem Stehen im zerstreuten Tageslicht nur eine schwache Farbänderung von Gelb nach Grünlichgelb hin, die Silberkörper verfärben sich im gleichen Licht schon nach wenigen Minuten von Weiss über Grau nach Schwarz.

b) Deutungsversuche.

1. Theorie der „chemischen Sensibilisierung".

Zur Erklärung der geschilderten, empfindlichkeitssteigernden Wirkung überschüssiger Silbernitratlösung wurde bisher als ausreichend der Umstand betrachtet, dass, da diese Lösung mit Brom nach dem Schema $AgNO_3 + H_2O + Br_2 = AgBr + HNO_3 + HOBr$ reagiert, sie gleich anderen halogenbindenden Substanzen die Rückreaktion des

[1]) Vgl. z. B. H. Vogel, J. M. Eder, loc. cit., Handb. d. anorg. Chemie v. Abegg. Bereits die im Rot der Dunkelkammerlampe erzeugten „Silber-" und „Bromkörper" zeigen Unterschiede in der Färbung; erstere sind mehr weisslich, letztere zitronengelb. Es erscheint unwahrscheinlich, dass dies einem Einfluss der, nur in molekularer Schicht erfolgten Ionenadsorption auf die Lichtabsorption zuzuschreiben ist, vielmehr ist an die Möglichkeit einer beim Silberkörper bereits spurenweise erfolgten Zersetzung zu denken.

photochemisch abgespaltenen Halogens mit dem entstandenen Schwärzungsprodukt verhindert und damit ein ständiges Fortschreiten der Zersetzung verursacht, die beim Fehlen von halogenbindenden Mitteln schon im allerersten Stadium, infolge Eintritts der Rückreaktion, gehemmt wird. Solche, bisher als allein massgebend betrachteten Sekundärreaktionen spielen zweifellos für den Fortgang der Bromabspaltung und für das Mass der auftretenden Schwärzung, also für den quantitativen Verlauf der Reaktion eine wichtige Rolle.

2. Annahme über Beziehungen zwischen Lichtempfindlichkeit und Oberflächenbeschaffenheit.

Dennoch war die Annahme sehr verlockend, dass neben dieser sekundären chemischen Sensibilisierung das photochemische Verhalten des Bromsilbers auch mit seiner durch Adsorption von Ionen beeinflussten Oberflächenbeschaffenheit in ursächlichem Zusammenhange steht.

Aus den in der vorhergehenden Arbeit von K. Fajans und W. Frankenburger besprochenen Resultaten von A. Lottermoser und A. Rothe[1]), sowie von K. Fajans und K. v. Beckerath[2]) und den dort mitgeteilten neuen Versuchen geht hervor, dass das im Überschuss von Silbernitratlösung gefällte Bromsilber Silberionen, das im Überschuss von Kaliumbromid gefällte Bromionen adsorbiert trägt.

Von K. Fajans[3]) wurde die Ansicht entwickelt, dass zwischen dieser, auf Grund kolloidchemischer Untersuchungen festgestellter Ionenadsorption und der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ein Zusammenhang besteht; sie beruht auf folgenden Überlegungen: Bei der photochemischen Zersetzung des aus Silber- und Bromionen aufgebauten Kristallgitters entstehen primär Silber- und Bromatome; somit müssen einzelne Bromionen ihre Valenzelektronen an Silberionen des Raumgitters abgegeben haben, ein Vorgang, der als „innerer lichtelektrischer Effekt“[4]) an den

[1]) A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chemie **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906); sowie A. Lottermoser und A. Rothe, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 359 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 478 (1921).

[3]) Chem.-Ztg. **1921**, S. 666; K. v. Beckerath, Diss., München 1920.

[4]) Steigt bei entsprechend grossem $h\nu$ des wirkenden Lichtes die kinetische Energie der Elektronen über einen gewissen Schwellenwert hinaus, so werden sie auch zur Austrittsarbeit befähigt sein und einen „äusseren“ lichtelektrischen Effekt hervorrufen. Ein solcher wurde an den Silberhaloiden bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in der Tat beobachtet, so von C. G. Schmidt [Wied. Ann. d. Physik **64**, 708 ff. (1898)], W. Wilson [Ann. d. Physik **23**, 107 (1907)]: Beim *AgJ* tritt im violetten Licht Elektronenleitver-

Halogenionen des Raumgitters zu kennzeichnen ist. Die Energiedifferenz zwischen dem Anfangszustand, in dem das Elektron vor seiner Lichtanregung sich befindet, und seinem Endzustand nach erfolgtem Übergang an das Silberion ist ein Mass für die durch die Strahlung zu leistende Arbeit. Nimmt man zunächst an, dass die Anfangslage des Elektrons jeweils die gleiche sei, so ergibt sich (nähere Begründung vgl. Anhang von K. F. Herzfeld) bei Betrachtung des elektrostatischen Potentials der Gitterpunkte, das sich additiv aus der Eigenladung der Ionen und der Anordnung der sie umgebenden Ladungen zusammensetzt, dass das positive Potential der in normaler Weise innerhalb der obersten Netzebene des Kristallgitters eingebauten, von Bromionen umgebenen Silberionen und damit ihre Tendenz zur Anlagerung von Elektronen geringer ist als das Potential der an der obersten Netzebene in isolierter Lage adsorbiert sitzenden Silberionen; zu letzteren wird demgemäss der Übergang der Elektronen bereits bei Zufuhr einer geringeren Lichtenergie erfolgen können als sie für den entsprechenden Übergang der Elektronen im normalen Gitter bzw. innerhalb der obersten Netzebene erforderlich ist.

Zur Veranschaulichung sei hier zunächst der besonders durchsichtige Fall des photochemischen Primärprozesses am Silberkörper näher erörtert; bei dieser schematischen Betrachtung sind die vereinfachenden Annahmen gemacht, dass die räumliche Lage der Valenzelektronen mit den Gitterpunkten der Bromionen, denen sie zugehören, identisch ist[1]), und dass ferner die für das Innere des Raumgitters ermittelte Gitterkonstante auch für die Netzebene der Oberfläche eingesetzt werden darf: Beide Annahmen erscheinen eben wegen der innerhalb und an den Grenzflächen des Kristalls verschiedenen Ausbildung der atomaren Kraftfelder und der dadurch bewirkten Verzerrungen der Gitterordnung in den äussersten Schichten nur in erster ganz grober Annäherung als berechtigt.

Fig. 1 gibt das schematische Bild eines von adsorbierten Stoffen freien Bromsilberkristalls, Fig. 2 das eines Silberkörpers. Ein Silberion der Fig. 1 ist von sechs, bzw. an der Oberfläche von fünf Bromionen

mögen, im Ultraviolett lichtelektrischer Effekt (etwa 10facher des *Al*) auf. Vgl. auch B. A. Dima [Compt. rend. **157**, 590 (1913)]: Mit abnehmender Elektronenaffinität des Halogens, also in Reihenfolge $AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgJ$ nimmt der lichtelektrische Effekt erheblich zu. Vgl. ferner J. Lifschitz, Chem. Weekbl. **19**, 21 (1922).

[1]) Diese Annahme ist sicherlich weitgehend zu modifizieren; viele Gründe sprechen dafür, dass die Elektronenhüllen der *Br*-Ionen im *AgBr*-Gitter weitgehend deformiert sind. Vgl. den während des Druckes dieser Arbeit erschienenen Aufsatz von K. Fajans, Die Naturwissenschaften **11**, 165 (1923).

räumlich umgeben, während die in Fig. 2 adsorbiert sitzenden Silberionen nur einem einzelnen Bromion der Kristallgrenzfläche benachbart sind. Der Übergang eines Elektrons (*a* in Fig. 1, *b* in Fig. 2) vom Bromion zum Silberion wird daher offensichtlich am Silberkörper **leichter** erfolgen können, da hier die abstossend wirkenden Kräfte

a
− + − + − + −
+ − + − + − +
− + − + − + −
+ − + − + − +

Fig. 1.

+ + +
b
+ − + − + − +
− + − + − + −
+ − + − + − +

Fig. 2.

der vier Bromionen, die das positive Potential des von ihnen umschlossenen Silberions in Fig. 1 abschwächen, nicht wirksam sind. Die Lage der Bromionen, welche die Elektronen abgeben, ist aber in beiden Fällen im wesentlichen die gleiche[1]).

Es sei erwähnt, dass Elektronenverschiebungen als photochemische Primärprozesse schon vielfach in der Literatur in mehr oder minder bestimmter Form diskutiert worden sind[2]). Die den folgenden Versuchen zugrunde liegende Annahme, dass bei den Silberhalogeniden diese Verschiebung vom Anion zum Kation stattfindet, kommt von den älteren Arbeiten wohl am nächsten, worauf uns Herr Professor F. **Weigert** freundlich aufmerksam gemacht hat, der Auffassung von Chr. **Winther**, der das Wesen eines photochemischen Oxydationsreduktionsvorgangs im Übergang eines Elektrons vom reduzierenden Stoff zum oxydierenden ansieht. Speziell in Anwendung auf Photo-

[1]) Es ist theoretisch zu erwarten, dass auch zu den Silberionen der obersten Netzebene (Fig. 1) der Elektronenübergang leichter erfolgt als zu den allseitig von negativen Br^--Ionen umgebenen Silberionen im **Innern**. Den Versuch einer Überschlagsrechnung der hier in Frage kommenden Energieumsetzungen enthält der Anhang von Herrn Privatdozent Dr. K. F. **Herzfeld**.

[2]) Vgl. z. B. H. **Scholl**, Ann. d. Physik **16**, 417 (1905); M. **Bodenstein**, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 836 (1913); **22**, 53 (1915); Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 690 (1915); M. **Volmer**, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 113 (1905); W. **Wilson**, Ann. d. Physik **23**, 107 (1907); A. **Byk**, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 331 (1908); Chr. **Winther**, Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, 92 (1913); J. **Stark**, Physik. Zeitschr. **9**, 889 (1908); F. **Schanz**, Pflügers Arch. f. Physiol. **190**, 311 (1921); F. **Weigert**, Preuss. Ak. d. Wiss. Berl. **1921**, 641; Zeitschr. f. Physik **3**, 445 (1920); **5**, 462 (1921). In engem Zusammenhang hiermit stehen die Arbeiten über den Bequereleffekt, so vor allem von E. **Baur** und K. **Sichling**, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 1 (1911) und anderen, P. A. **Gallaghen**, Bull. Soc. Chim. de France **29**, 961 (1921).

haloidschichten und ähnliche Systeme, sowie auch ganz allgemein hat in neuester Zeit F. Weigert Verschiebungen der Elektronen zwischen „Elektronengebern und Elektronenfängern" diskutiert. In den für das folgende wesentlichsten Punkten unterscheidet sich jedoch seine bisher näher verfolgte Auffassung von der eben entwickelten nicht unerheblich[1]).

c) Plan zur experimentellen Nachprüfung der Theorie.

1. Auswaschversuche.

Um den Beweis zu erbringen, dass neben der chemischen Sensibilisierung durch die brombindende Wirkung der Silbernitratlösung auch die Oberflächenbeschaffenheit der belichteten Bromsilberpräparate für deren photochemische Empfindlichkeit massgebend ist, wurden zwei experimentelle Prüfungsmethoden angewendet.

Die erste, bereits in der Dissertation von K. v. Beckerath[2]) versuchte Methode bezweckt die Entfernung der überschüssigen Silbernitratlösung durch Auswaschen, um eine „chemische Sensibilisierung" der Lichtreaktion ganz auszuschliessen.

Es schien nämlich aus dem Befund von Koethner und Auer[3]), A. Lottermoser[2]) sowie K. Fajans und K. v. Beckerath[2]) hervorzugehen, dass selbst bei gründlichem Auswaschen die Oberflächenbeschaffenheit des Bromsilbers, d. h. in diesem Fall die einmal erfolgte Adsorption von Silberionen bestehen bleibt. Erneute Versuche bestätigten in der Tat, dass nach Auswaschen des Silberkörpers bis zum Verschwinden der *Ag*-Ionen Reaktion im Waschwasser die erhöhte Lichtempfindlichkeit, wenn auch geschwächt, bestehen bleibt; eine nähere Prüfung ergab jedoch, dass bei der Fällung des Bromsilbers mit überschüssiger Silbernitratlösung die Bildung von Einschlüssen dieser Lösung in Hohlräume des schwammigen Niederschlags nie gänzlich zu vermeiden ist — diese Okklusionen werden durch den Auswaschprozess, der nur die an die Aussenlösung grenzende Oberfläche des Bromsilbers reinigt, nicht entfernt. In den so gebildeten kleinen Reaktionszellen kann das photochemisch gebildete Brom nach wie vor von der Silbernitratlösung aufgenommen werden, so dass eine eindeutige Entscheidung für oder wider den Zusammenhang zwischen Oberflächenbeschaffenheit und Lichtempfindlichkeit der untersuchten Präparate auf diesem Weg nicht zu erbringen war.

---

[1]) F. Weigert, loc. cit. sowie Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 416 (1922).
[2]) Loc. cit.
[3]) Ann. d. Chemie **337**, 130 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2536 (1904).

2. Versuche über spektrale Empfindlichkeit.

Die aus den bereits skizzierten Betrachtungen hervorgehende Erleichterung oder Erschwerung des photochemischen Primärprozesses kann nun noch in präziserer Weise gefasst werden. Gemäss der von A. Einstein[1]) aufgestellten Quantenbeziehung ist das dem einzelnen Atom vermittels der absorbierten Strahlung zugeführte Energiequantum seiner Grösse nach eindeutig durch die Wellenlänge des wirkenden Lichtes bestimmt, während die Intensität des Lichtes lediglich ein Mass für die Anzahl der vor sich gehenden Elementarprozesse[2]) bildet. Es sind somit, je nach der Ausbildung der Oberflächenschichten der Präparate und der davon abhängigen Abstufung des zu ihrer photochemischen Zersetzung nötigen Mindestenergiebedarfes, entsprechende Abstufungen der gerade noch wirksamen $h\nu$, d. h. der unteren spektralen Empfindlichkeit, zu erwarten. Etwaige sekundäre, dem Primärprozess folgende Reaktionen sind zwar für die Fortdauer der Zersetzung massgebend, dürften aber die spektrale Empfindlichkeit des Primärprozesses nicht beeinflusssen.

Die auf diesen Überlegungen basierenden Versuche zeigten, dass die erwarteten Differenzen in der unteren spektralen Empfindlichkeit der an ihrer Oberfläche verschieden gestalteten Bromsilberpräparate in der Tat bestehen. Neben dem Verhalten des reinen Bromsilbers, des Silber- und Bromkörpers wurden noch Präparate untersucht, welche Hydroxylionen angelagert hatten; der vielfach betonte, sensibilisierende Einfluss der Feuchtigkeit auf die photochemische Zersetzlichkeit wurde ebenfalls von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet.

Von vornherein seien hier noch zwei Punkte betont, welche Allgemeingültigkeit für die untersuchten Fälle besitzen: 1. Es ist zu erwarten, dass bei Steigerung der $h\nu$ des verwendeten Lichtes eine (im Violett gelegene) Grenze erreicht wird, von deren Überschreitung ab sämtliche Bromsilberpräparate, unabhängig von ihrer Oberflächen-

---

[1]) Ann. d. Physik **17**, 132 (1907); **37**, 832 (1911); **38**, 881 (1912). Vgl. auch W. Gerlach, Die experiment. Grundlagen der Quantentheorie (Sammlung Vieweg, 1921).

[2]) Führen alle diese Elementarprozesse zu dunkelbeständigen, vom Ausgangskörper experimentell unterscheidbaren Produkten, so ist eine Nachprüfung auch der Einsteinschen Beziehung möglich, welche postuliert, dass für jedes absorbierte $h\nu$ ein Elementarprozess erfolgt. Vgl. die Untersuchungen von E. Warburg an photochemischen Gasreaktionen (näheres und Literatur: W. Gerlach, loc. cit.), von J. Eggert und W. Noddack an der photographischen Platte [Physik. Zeitschr. **22**, 673 (1921)], sowie von F. Weigert an Photochloriden [Physik. Zeitschr. **22**, 674 (1921)]. Eine ältere Arbeit in dieser Richtung stammt von Chr. Winther [Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, 95 (1913)].

beschaffenheit, Zersetzung zeigen, indem nämlich der zugestrahlte Energiebedarf für Elektronenübergänge im Innern des Raumgitters, das ja bei allen Präparaten identisch aufgebaut ist, von diesem Schwellenwert ab ausreichend ist; zur Feststellung der infolge der Oberflächenbeschaffenheit verursachten Empfindlichlichkeitsdifferenzen muss daher unterhalb dieses $h\nu$-Wertes gearbeitet werden[1]. 2. Nur der Beginn der Lichtreaktion wird von der spezifischen Oberflächengestaltung der Präparate abhängen; nach einmal eingeleiteter, mit der Bildung von Silberkeimen verknüpfter Zersetzung dürfte sich stets, unabhängig von der Art des Anfangszustandes, das gleiche, mit Silberkeimen durchsetzte System von einer bestimmten, ihm eigenen Spektralempfindlichkeit bilden. Dies liess sich sowohl experimentell innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der verwendeten Methoden erweisen als auch allgemein voraussehen, da ja der Gesamtenergiebedarf zur Zersetzung eines Bromsilberkristalls von der Anlagerung irgendwelcher Stoffe an seiner Oberfläche nur in minimalem Masse abhängen wird; nämlich nur insofern, als die Zersetzung der Oberflächenschichten selbst in Frage kommt. Allerdings spielen bei den photographischen Verfahren, bei denen anscheinend schon die geringste Oberflächenzersetzung des Bromsilberkorns dessen Entwickelbarkeit bedingt[2], gerade diese anfänglichen Differenzen in der Spektralempfindlichkeit, d. h. die Sensibilisierungsmöglichkeit, eine wichtige Rolle.

B. Experimenteller Teil.

I. Auswaschversuche.

a) Systematische Nachprüfung der Literaturangaben.

Wie bereits erwähnt, erwiesen die früheren Untersuchungen an Silberhaloidfällungen, dass die einmal erfolgte Adsorption überschüssiger Ionen durch Auswaschen nur in unvollständigem Mass rückgängig zu machen ist, ein Ergebnis, welches auch Th. W. Richards und Wells[3]

[1] Daraus, dass dieser Schwellenwert im Violett liegt, erklärt sich die Vieldeutigkeit der im weissen Licht erlangten Ergebnisse. Auf Grund seiner Untersuchungen des latenten Bildes fordert auch Lüppo Cramer eine „topographische Differenzierung der Lichtreaktion im Innern und an der Oberfläche des Kornes, erstere erfolgt hauptsächlich bei Belichtung mit kleinen λ (Röntgenlicht), letztere ist für die ‚Entwicklung‘ des Bildes ausschlaggebend“. Vgl. auch Anhang von K. F. Herzfeld.

[2] Vgl. Lüppo Cramer, Kolloidchemie und Photographie, S. 44 f.

[3] Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 56 (1905). An den Silberhaloiden noch vorhandene Okklusionen bzw. Adsorptionen von $AgNO_3$ zeigen sich darin, dass die betreffenden Fällungen beim Schmelzen im Gegensatz zu den reinen Silberhaloiden sich schwärzen.

als einen bei den Atomgewichtsbestimmungsmethoden zu berücksichtigenden Faktor hervorheben.

Bei der erneuten Aufnahme der Auswaschversuche geschah die Herstellung der Silber- bzw. Bromkörper mittels Eintropfen von acht Volumteilen $^{1}/_{10}$ norm. *KBr*-Lösung in zehn Volumteile $^{1}/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung bzw. umgekehrt; die Bedeckung der so entstehenden Fällungen mit der überschüssig vorhandenen Ionenart dürfte bei diesen Konzentrationen eine sehr weitgehende sein [1]). Im dispersen Tageslicht zeigten die so erzeugten, unausgewaschenen Silberkörper nach etwa 2 Min. deutliche Grau-, nach 10 Min. Schwarzfärbung, während sich die Bromkörper auch nach zehnstündiger Belichtung kaum merklich nach Graubraun hin verfärbten. Unbelichtete Proben derselben Fällungen wurden gründlich ausgewaschen (15 mal in Pausen von 15 bis 30 Min.), dann im Laufe von insgesamt zehn Tagen 7 mal mit je 100 ccm kaltem Wasser digeriert und dekantiert, darauf noch einmal mit Leitfähigkeitswasser von 50° C. und 2 mal mit solchem von 80° C. dekantiert. Die so behandelten Silberkörper zeigten nach etwa 10 Min. Belichtung Graufärbung, die in gleicher Weise ausgewaschenen Bromkörper unterschieden sich nicht von den unausgewaschenen Proben; somit zeigte sich, gemäss den Angaben der Literatur, der Unterschied zwischen beiden Niederschlagsarten, wenn auch etwas abgeschwächt, so doch deutlich erhalten.

Das Ausbleiben jeder, nephelometrisch nachweisbaren Reaktion auf Silber- bzw. Bromionen im Waschwasser schien die Vollständigkeit des Auswaschprozesses und damit die Tatsache zu beweisen, dass auch nach völliger Entfernung des chemischen Sensibilisators (der halogenbindenden $AgNO_3$-Lösung) die an den Niederschlägen offenbar adsorbiert verbliebenen Silber- bzw. Bromionen die abweichende Lichtempfindlichkeit beider Präparate verursachten. Gegen diese Annahme sprach aber der Umstand, dass, wie eine nephelometrische Prüfung der eingeengten Waschwasser zeigte, beim Auswaschprozess leicht nachweisbare Mengen von Bromsilber in Lösung gegangen waren, womit naturgemäss auch eine Aufhebung der individuellen Oberflächenbedeckung der Niederschläge verknüpft sein musste. Es drängte sich somit, auch in Anbetracht der Versuche von Richards und Wells, die Anschauung auf, dass bei Koagulation des Niederschlages Okklusionen der überschüssig vorhanden Lösungen entstanden waren und

---

1) Ein schematisches Bild hierzu vgl. K. Fajans und K. v. Beckerath, loc. cit.; näheres siehe auch vorhergehende Arbeit von K. Fajans und W. Frankenburger.

damit der Auswaschprozess, der diese allseitig umhüllten Einschlüsse nicht zu entfernen vermochte, illusorisch war[1]).

b) Herstellung von okklusionsfreien Bromsilberpräparaten.

Zur Klärung dieser Fragen wurden möglichst kompakte Bromsilberpräparate benutzt, die gemäss den Angaben von Richards und der im hiesigen Atomgewichtslaboratorium von O. Hönigschmid angewendeten Methode aus der schwammigen Fällung durch stundenlanges Schütteln erhalten worden waren; der zur Bildung der Silber- bzw. Bromkörper nötige Überschuss der betreffenden Ionenart wurde erst dann zugefügt, wenn das aus äquivalenten Lösungsmengen erzeugte Bromsilber zu zahlreichen Kugeln von 1 bis 5 mm Durchmesser zusammengebacken war, die sich wie ein hartes, knirschendes Kristallpulver verhielten. Als weitere, wohl noch von Okklusionen freiere Präparate wurden aus ammoniakalischer Lösung gezüchtete, bei 60° C. im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrocknete $AgBr$-Kristalle verwendet.

c) Auswasch- und Belichtungsversuche an den okklusionsfreien Präparaten.

Die so erhaltenen kompakten Präparate wurden sorgfältig ausgewaschen, in Einzelproben zwecks Bildung der Silber- bzw. Bromkörper mit verschieden konzentrierten Silbernitrat- bzw. Kaliumbromidlösungen versetzt und sodann in kleinen, mit aufgeschliffenen Deckeln verschlossenen Gläschen in einem Dunkelkasten insgesamt drei Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Bereits durch die Behandlung im Dunkeln zeigten sich die als Teile desselben Präparates vorher völlig gleichartigen Proben verändert: Die Bromkörper unterschieden sich in keiner Weise von den unter Leitfähigkeitswasser geschüttelten Teilen, gleichgültig, welcher Konzentration die überstehenden Kaliumbromidlösungen gewesen waren; die Silberkörper waren hingegen nach Grauweiss hin verfärbt und zwar um so mehr, je höher die Konzentration der von

[1]) Einschlüsse von Fremdstoffen in scheinbar völlig homogenen Silberhaloidkristallen wurden bereits mehrfach beobachtet, so haben G. Quincke [Ann. d. Physik **11**, 1110 (1903)] über die Aufnahme von Gelatine ins Bromsilberkorn, ferner W. Reinders und J. C. v. Nieuwenburg [Kolloidzeitschr. **10**, 36 (1912)] über die Entstehung von homogen mit Farbstoffen durchsetzten Silberhaloidkristallen eingehende Untersuchungen angestellt. Ein Einbau dieser Stoffe ins Kristallgitter ist sicherlich nicht anzunehmen; vielmehr dürfte es sich auch hier um derartige Okklusionserscheinungen handeln.

$^1/_{10}$ norm. bis $^1/_{10000}$ norm. abgestuften Silbernitratlösung gewesen war[1]).

Bei Belichtung dieser Präparate in der weiter unten beschriebenen Belichtungszelle mit weissem Licht zeigte sich wieder der charakteristische Unterschied zwischen Silber- und Bromkörpern: Erstere waren bereits nach 10 Min. unter deutlicher Entwicklung eines Geruches nach *HOBr* grauschwarz verfärbt; letztere waren in der gleichen Zeit ohne jede Veränderung geblieben, ebenso wie die unter Leitfähigkeitswasser geschüttelten Proben.

Auswaschversuche wurden nun derart unternommen, dass die aus okklusionsfreien Ausgangspräparaten hergestellten Silber- und Bromkörper vor der Belichtung mittels Abpipettierens der überstehenden Flüssigkeit und Zufügen destillierten Wassers von der überschüssigen, in Lösung befindlichen Ionenart befreit wurden (analytische Kontrolle der Waschwasser). Derartig gewaschene, hohlraumfreie Präparate zeigten nun bei der Belichtung weder untereinander, noch gegenüber Proben, die von Anfang an unter destilliertem Wasser verblieben waren, irgendwelche Differenzen bezüglich ihrer Lichtzersetzlichkeit. Offenbar wird hier also beim Auswaschprozess zugleich mit den Lösungen auch die Ionenbedeckung entfernt, während bei den schwammigen Bromsilberfällungen sowohl eingeschlossene Lösung als auch adsorbierte Ionen in den Hohlräumen verbleiben. Es erweist sich somit als unmöglich, den Effekt der Ionenadsorption von dem gleichzeitigen Vorhandensein der Lösung, der diese Ionen entstammen, zu trennen.

d) Vorversuche über das photochemische Verhalten von *AgBr*-Kristallen.

Mit äquivalenten Mengen einer Silbernitrat- und Kaliumbromidlösung gefälltes Bromsilber wurde gut ausgewaschen, in konzentriertem Ammoniakwasser gelöst und hieraus durch langsames Abdunsten im Schwefelsäure-Exsikkator die *AgBr*-Kristalle erhalten. Mikroskopisch im Dunkelkammerlicht ($\lambda > 600\ \mu\mu$) betrachtet, zeigten dieselben kubische Symmetrie und ausschliesslich nach den Oktaederflächen ausgebildete Blättchen, die sich im polarisierten Licht als optisch isotrop[2])

[1]) Ferner hatten sich an der Oberfläche der *KBr*-Lösungen feinverästelte, gelbgrüne Gebilde aus *AgBr* gebildet, während auf den $AgNO_3$-Lösungen zusammenhängende weissgraue Häutchen entstanden waren. Betreffs der schon im Dunkeln vorhandenen Farbunterschiede der Silber- und Bromkörper vgl. auch S. 277, Anmerkung 1.

[2]) Herrn Privatdozenten Dr. Steinmetz danke ich für die bei dieser Untersuchung gütigst geleistete Unterstützung.

erwiesen [1]. Da beim vorliegenden Raumgittersystem die Oktaederflächen Ebenen darstellen, die nur mit Ionen der einen Art besetzt sind, so wäre es von Interesse die einzelnen Kristallflächen daraufhin zu untersuchen, ob lokal Silber- oder Bromkörperoberflächen in ihnen vorliegen.

Während in der Literatur mehrfach betont wird, dass kristallisiertes und aus Schmelzen erstarrtes $AgBr$ im Gegensatz zum Fällungsniederschlag sehr wenig lichtempfindlich ist, konnte hier eine momentan erfolgende Reaktion beobachtet werden. Die zitronengelbe Farbe der im Dunkeln hergestellten Kristalle schlug unmittelbar beim Verbringen ans zerstreute Tageslicht in Blassgrün um, eine Veränderung, die in ihrer Schnelligkeit an die Entstehung des latenten Bildes erinnert. Auch kompakt gemachte Bromkörper zeigten dieses Verhalten. Besonders hervorzuheben ist, dass diese, im Licht erfolgte Grünfärbung, die sich bei fortgesetzter Belichtung noch vertiefte, nach Zusatz konzentrierter HNO_3 zu den Kristallen sogleich verschwand, und das Zitronengelb des unbelichteten Kristalls wieder auftrat. Länger mit Sonnenlicht bestrahlte Kristalle färbten sich olivgrün, grau und graublau, brombindende Stoffe wie Wasser, $FeSO_4$, alkal. Hydrochinon usw. steigerten Geschwindigkeit und Mass der Verfärbung. Die Löslichkeit des hier offenbar entstehenden Silbers in HNO_3 gegenüber der Säurebeständigkeit der im Licht erfolgten Verfärbung schwammiger Fällungen zeigt erneut die Notwendigkeit, bei der Beobachtung der Reaktionen von Niederschlägen, die aus kolloidalen Einzelteilchen aufgebaut sind, den Einfluss nicht ausser acht zu lassen, den die räumliche Struktur des untersuchten Systems auszuüben vermag [2]; weiterhin ergibt sich aber auch aus den Versuchen, dass die Silberhaloidzersetzung unter den geschilderten Bedingungen sich hauptsächlich auf die Oberfläche beschränkt.

---

[1] Die Tendenz zur Ausbildung der [111] Flächen erscheint merkwürdig, zumal da nach den von J. P. Valeton [Physik. Zeitschr. **21**, 606 (1920)] und P. Niggli [Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 55 (1920)] gegebenen Ausführungen an flächenzentrierten kubischen Ionengittern (wie sie hier vorliegen) aus Gründen elektrostatischer Natur die Ausbildung von [001] Hexaederflächen bevorzugt sein müsste (Alkalihalogenide). Anscheinend vermögen jedoch gewisse Fremdstoffe in den Mutterlösungen durch Adsorption an die entstehenden Kristallflächen bestimmter Indizes diese Ausbildung weitgehend zu modifizieren. Das sonst hexaedrisch ausgebildete $NaCl$ bildet so in harnstoffhaltiger Lösung Oktaederflächen aus; vielleicht ist bei der oktaedrischen Ausbildung der $AgBr$-Kristalle an den Einfluss des Ammoniaks zu denken (vgl. J. P. Valeton, loc. cit.).

[2] Vgl. hierzu auch Lüppo Cramer, Das latente Bild, S. 23, Halle 1911.

II. Beschreibung der verwendeten Apparaturen und Präparate.

a) Hochvakuum-Apparatur.

Zwecks Vergleich mit den durch Adsorption „sensibilisierten“ Proben musste das Verhalten möglichst reinen, von adsorbierten Stoffen freien Bromsilbers festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurden einerseits die nach der Methode des Abschnittes Id dargestellten Bromsilberkristalle im Stickstoffstrom getrocknet und im Hochvakuum von Gasresten befreit, andererseits wurde reines Silberblech durch scharf getrockneten Bromstrom oberflächlich bromiert. Auf die sorgsame Entfernung von Luft, Feuchtigkeit usw., wurde grösster Wert gelegt,

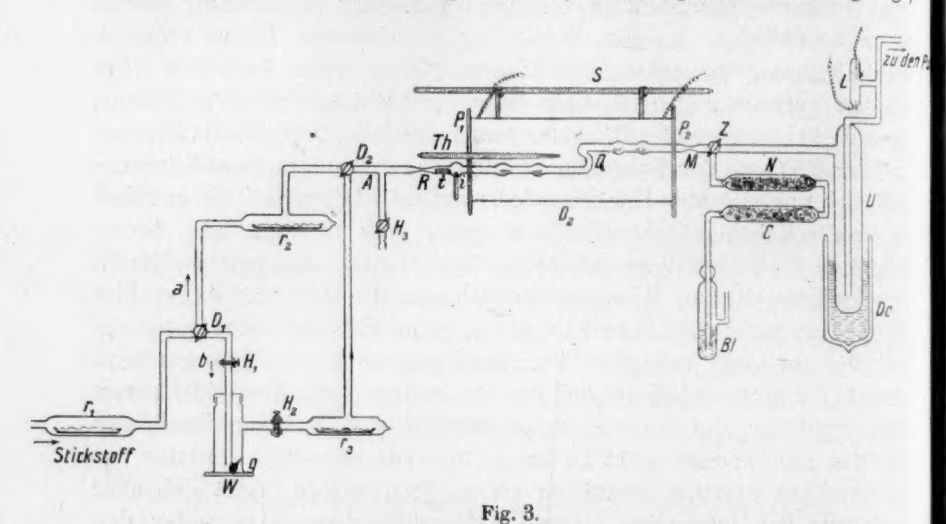


Fig. 3.

da gemäss früheren Untersuchungen von B. Baker[1]), Schaum[2]) und anderen[2]) ein Einfluss dieser Faktoren auf die photochemischen Eigenschaften des Silberhaloids nicht ausgeschlossen erschien.

Als Pumpen dienten eine Wasserstrahl-, eine Volmersche Quecksilber-Dampfstrahl- und eine Gaede sche Diffusionspumpe; die Beurteilung des erreichten Vakuums erfolgte mit einer Geislerschen Röhre *L*. Fig. 3 zeigt ein Schema der Versuchsanordnung. Der Stickstoff strömt aus einer Bombe durch einen mit Kupferspiralen beschickten, auf etwa 550° C. erhitzten Ofen, sodann durch einen $CaCl_2$-Trockenturm, H_2SO_4-

[1]) Journ. of Chemie **61**, 728 (1892).

[2]) W. Braun und K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 285 (1904). W. Braun, Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 290 (1904).

Waschflaschen, weiter durch das Rohr r_1, das ein mit P_2O_5 gefülltes, auswechselbares Schiffchen enthielt, zum Dreiwegehahn D_1, mittels dessen der Gasstrom nach a oder b weitergeleitet werden kann. Bei den mit $AgBr$-Kristallen angestellten Versuchen trat der Stickstoff durch ein, dem Rohr r_1 analoges Trockenrohr r_2 über D_2 und A durch den Präparatenraum RQM; bei den Silberbromierungsversuchen strömte er anfangs zur Trocknung des in Q befindlichen Silberbleches auf dem gleichen Weg, sodann nach Verstellen der Dreiwegehähne D_1 und D_2 über H_1, W, H_2, r_3 nach D_2. In Waschflasche W befand sich ein zugeschmolzenes, mit trocknem Brom gefülltes Gaskügelchen. Mittels des verschiebbar angebrachten Ofens O_2 konnte der Präparatenraum erhitzt werden; Verjüngungen des Rohres bei R und M erleichterten das später erfolgende Abschmelzen im Vakuum.

Der seitlich durch Asbestplatten vor Licht geschützte Teil Q enthielt in kugelförmigen Erweiterungen das Bromsilber bzw. ein Silberblech. Als Bromakzeptor diente bei diesen Versuchen Quecksilberdampf; er wurde erst nach Evakuierung und Abschmelzen des Präparatenrohres in den Reaktionsraum verbracht, indem beim Schütteln der Glasstab t die quer zur Rohrachse stehende Kapillare des mit Quecksilber gefüllten und zugeschmolzenen Kügelchens[1]) i zerbrach, nachdem dieses durch Drehen des abgeschmolzenen Rohres RM in die dazu geeignetste Stellung verbracht worden war. Innentemperatur des Ofens wurde mittels des Stickstoffthermometers Th gemessen; zwischen dem Präparatenrohr und den Pumpen lag noch der Zweiwegehahn Z und das Ausfriergefäss U (Quecksilberdampf der Pumpen). Z verband einerseits bei der Stickstofftrocknung und Bromierung die Gasleitungen über Natronkalkrohr N, $CaCl_2$-Rohr C und mit $NaOH$ beschickten Blasenzähler Bl mit dem Freien, andererseits beim Evakuieren das, alsdann bei R von den Gasleitungen abgeschmolzene Präparatenrohr mit den Pumpen. Sämtliche Einzelteile waren miteinander verschmolzen; bei jedem Versuch mit neuen Präparaten wurde das Mittelstück nach sorgfältiger Reinigung und Erhitzen bis auf Rotglut neu eingefügt und nach erfolgter Trocknung abgeschmolzen. Einbringen der Präparate in dieses Mittelstück erfolgte im Dunkeln, der sodann darübergestreifte, mit seitlichen Asbestblenden versehene elektrische Ofen schützte vor Lichtwirkung, zum Schutz vor dem Licht der beim An- und Abschmelzen

---

[1]) Diese Kügelchen wurden wie üblich im Vakuumexsikkator mit Quecksilber gefüllt, die Luft durch Auskochen des Quecksilbers unter vermindertem Druck verdrängt und abgeschmolzen.

nötigen Gebläseflammen waren die Schmelzstellen durch mehrfache winkelförmige Biegungen und Schwärzung mit Lack möglichst an einer „Weiterleitung“ des Lichtes zu den Präparaten behindert. Zerflossenes P_2O_5 diente durchwegs als Schmiermittel der Hähne, Seitenansatz A mit Hahn H_3 diente nach erfolgter Trocknung des $AgBr$ zum Einströmen anderer Gase, deren Einfluss auf die Lichtempfindlichkeit der Präparate studiert werden sollte.

Bei der Trocknung der Kristalle wurde der Präparatenraum zuerst auf 300° C. erhitzt und 20 Stunden lang vom Stickstoff langsam durchströmt; in gleicher Weise wurden die zu bromierenden Silberblechstreifen behandelt. In letzterem Fall wurde dann das bromgefüllte Kügelchen in W zertrümmert und nach Umstellen der Hähne ein mit Brom beladener Stickstoffstrom bei 300° C. über das Silberblech geleitet, nach 2 bis 3 Stunden der Strom gesperrt und das Halogen unter gleichzeitigem Senken der Temperatur bis auf 100° C. im Präparatenraum etwa 20 Stunden lang belassen. Nach erneuter Umstellung der Hähne erfolgte dann ein Durchspülen der Apparatur mit einem langsamen Stickstoffstrom unter Erhitzung auf 350° C. über 10 Stunden lang, etwa um noch vorhandenen überschüssigen Bromdampf zu entfernen.

Nach der so erfolgten Bromierung des Silbers bzw. nach Trocknung der $AgBr$-Kristalle begann die Evakuierung. Der Präparatenraum wurde durch Abschmelzen bei R von den Gasleitungen getrennt, Z auf Kommunikation mit den Pumpen umgestellt, U mittels eines, mit flüssiger Luft gefüllten[1]) Dewargefässes gekühlt, um Feuchtigkeit und Quecksilberdämpfe der Pumpen zu kondensieren und letztere in Tätigkeit gesetzt. Das Vakuum stieg in etwa 12 Minuten so weit, dass in der Entladungsröhre keine oder nur vereinzelte, sehr schwache Entladungen auftraten, was bei dem Betrieb mit einem Induktor von 11 mm Funkenlänge einem Druck von etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg entspricht. Nach sechsstündigem kontinuierlichem Betrieb der Pumpen und gleichzeitiger Erhitzung der Präparate auf 300° C. wurde das Präparatenrohr an der, längere Zeit im Vakuum vorher erhitzten Stelle M abgeschmolzen, nach dem Erkalten dem Ofen entnommen und der Belichtung ausgesetzt.

---

[1]) Der Lindegesellschaft Höllriegelskreuth und Herrn Dr. F. Pollitzer daselbst spreche ich für die grosse Freundlichkeit, mit der sie die für diese Versuche benötigte flüssige Luft zur Verfügung stellten, den verbindlichsten Dank aus.

b) Belichtungsvorrichtung.

In einer „Belichtungszelle“ (Fig. 4) befand sich eine 3000kerzige Osram-Nitralampe *L*[1]) mit Mattglasreflektor *R*; sie hing in dem oberen Teil dieser Zelle, einem pyramidenstumpfförmigen Asbestkasten, dessen quadratischer Boden eine kreisrunde, eingebaute Küvette enthielt, die

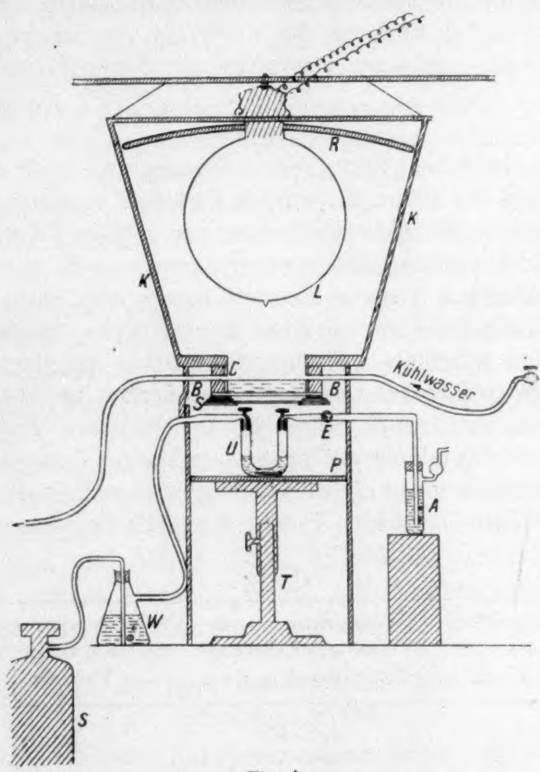


Fig. 4.

zwecks Kühlung des eigentlichen, unten anschliessenden Belichtungsraumes von fliessendem Leitungswasser durchströmt wurde. Dichtung dieser, mit Spiegelglasscheibe nach unten abgeschlossenen Küvette war mit Schellacklösung und Picein sowie Wachsasphaltkitt erfolgt; dochtartig wirkende, von federnden Metallstreifen festgehaltene Papierstreifen

[1]) Die Lampe war von Herrn Geheimrat Professor Dr. R. Willstätter, dem sie seinerzeit zu Versuchen über den Assimilationsprozess [R. Willstätter und K. Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin (1918)] gedient hatte, in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank sage.

liessen die Kühlwirkung des Wassers auch in den Lampenkasten aufsteigen. Ein unter dieser Küvette befindlicher Schlitz diente zur Aufnahme der Farbfilter; ein kastenförmiger, mit Samt und lichtdichtem Tuch nach aussen hin abgedichteter Belichtungsraum schloss sich nach unten hin an den Lampenkasten an. Eine innerhalb dieses Raumes der Höhe nach verschiebbar angebrachte Platte *P* diente zur Aufnahme der Präparate; das Einlegen der Farbfilter von aussen her erfolgte durch eine, mit Samtklappe verschliessbare Seitenöffnung.

c) Farbfilter.

Für die hier bezweckte, erste Orientierung über die Spektralempfindlichkeit der Präparate wurden Farbfilter verwendet, deren Abstufung bezüglich Durchlässigkeit zwar nur gröbere Differenzen in der Farbempfindlichkeit festzustellen erlaubte, andererseits aber weit höhere Lichtintensitäten zur Wirkung kommen liessen als dies bei einer spektralen Zerlegung des Lampenlichtes durch Prismen möglich war. Sie bestanden aus gefärbten, zwischen Glasplatten eingelegten Gelatinefolien [1]), deren spektrale Durchlässigkeit wiederholt im Steinheilschen Spektographen nachgeprüft wurde [2]). Die relativen, durchgelassenen Intensitäten wurden mit einem Zeissschen Thermoelement-Belichtungsmesser in Verbindung mit einem Edelmannschen Spiegelgalvanometer mit Spiegelablesung ermittelt. Tabelle 1 enthält die verwendeten Filter.

Tabelle 1.

Nr. des Filters	Grenzen des durchgelassenen Spektralbereiches in $\mu\mu$	Durchgelassene Lichtenergie in willkürlichen Einheiten
1	620—670	5·0
2	560—720	5·7
3	545—494	3·1
4	520—630	2·1
5	512—585	2·0
6	480—525	3·1
7	440—460	2·7
8	435—510	0·9
9	435—480	1·4
10	410—510	3·6
11	400—520	3·0

[1]) Geliefert von der Firma E. Will, München, Schwarzmannstrasse 4.

[2]) Zwecks genauerer Definierung wurden die Wellenlängenintensitätskurven der Filter von Herrn cand. chem. W. Steiner aufgenommen, den ich für seine Bemühungen auch hier meinen Dank sage. Die vorläufigen Messungen ergaben bis auf $\pm 10\,\mu\mu$ die Richtigkeit der hier angegebenen Absorptionsgrenzen.

Bei Herstellung der Filter war besonderer Wert darauf gelegt worden, die Spektralgrenzen nach der kurzwelligen Seite hin möglichst scharf zu gestalten, um die unter dem betreffenden Filter noch wirksamen, maximalen $h\nu$ festzulegen.

d) Vorrichtung zum Nachweis unterbromiger Säure.

Im Laufe der Versuche ergab sich die Notwendigkeit, die infolge von Sekundärreaktionen etwa gebildete unterbromige Säure nachzuweisen (vgl. S. 277); dies geschah folgendermassen (Fig. 4): Im U-Rohr U befand sich das betreffende, unter Lösung befindliche Präparat (Silberkörper). Bei Durchleiten eines Stickstoffstromes wurden Niederschlag und Flüssigkeit dauernd aufgewirbelt. Der Gasstrom passierte vorher eine, mit konzentrierter $NaOH$ beschickte Waschflasche zwecks Entfernung etwa vorhandenen Halogens, durchströmte das U-Rohr und durchperlte dann ein, mit 21 ccm halogenfreier Natronlauge gefülltes Absorptionsgefäss A, dessen kugelförmiger Seitenansatz Überspritzen verhinderte. Das durch etwaige Zersetzung des Präparates im U-Rohr gebildete Brom reagiert mit der dort vorhandenen Silbernitratlösung unter Entstehung unterbromiger Säure, und diese geht mit dem ständig durchperlenden Stickstoffstrom nach A, wo sie von der Lauge gebunden wird (vgl. S. 298). Zwecks Herbeiführung saurer Reaktion wurde die Lauge der einzelnen Proben mit je 1 ccm konzentrierter, halogenfreier HNO_3[1]) versetzt und das, zum Teil aus $NaOBr$ sich bildende $NaBr$ nach Zufügen von je 1 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung nephelometrisch nachgewiesen. Das Nephelometer entsprach dem gebräuchlichen Typus.

III. Versuche über die Spektralempfindlichkeit der verschiedenen Bromsilberarten.

Da die geschilderten Auswaschversuche keine eindeutigen Schlüsse bezüglich der früher aufgeworfenen Frage zu ziehen erlaubten, wurde nun im Anschluss an die obigen Erwägungen über die Art und den quantenmässigen Verlauf des Primärprozesses experimentell die Lage der spektralen Empfindlichkeitsschwelle der einzelnen Präparate festzustellen versucht. Die in der photographischen Literatur zerstreuten Angaben[2]) über Spektralempfindlichkeit geben für uns interessierenden Fälle wenig Aufschluss, da sie meist die komplizierten Systeme von Gelatine- und Kollodiumemulsionen betreffen, welche zum Teil im

[1]) Mittelfraktion einer dreimal destillierten „reinen“ HNO_3 von Kahlbaum.

[2]) Vgl. Zusammenstellung in J. M. Eders, Ausführl. Handbuch d. Photographie, Band 1, 3. Teil (Halle 1912), S. 242 f.

Reifungsprozess die verschiedenste Vorbehandlung erfahren haben; an entsprechender Stelle wird aber auf diese Angaben zurückzukommen sein.

Den Anlass zu den folgenden Versuchen gab die Beobachtung, dass der Silberkörper im Gegensatz zum Bromkörper sich bereits im Licht der Dunkelkammerlampe (kurzwellige Grenze bei etwa 590 $\mu\mu$) verfärbte; das sprach dafür, dass in diesem Fall die Sensibilisierung nicht nur auf der brombindenden Wirkung $AgNO_3$-Lösung beruhen kann, da diese zur Herbeiführung einer spektralen Empfindlichkeitsverschiebung offenbar keinen Anlass geben konnte.

a) Verhalten des reinen trockenen Bromsilbers.

Die Herstellung der reinen Präparate erfolgte im Hochvakuum unter Trocknung, da ein gewisser Einfluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff zu erwarten war (vgl. S. 275). Versuche anderer Art, das Silberhaloid in organischen, gänzlich wasserfreien Flüssigkeiten zu fällen, scheiterten [1]. Herstellung und Trocknung der Präparate erfolgte in der unter II. a) näher beschriebenen Weise; als Bromakzeptor diente Quecksilberdampf [2]. Ob letzterer, der erst nach Trocknung und Abkühlung des Bromsilbers in den Reaktionsraum eingebracht wurde, neben der brombindenden Wirkung auch noch eine entwickelnde zeigt, d. h. ob das spurenweise durch die Lichtwirkung zersetzte Haloid noch weiter reduziert bzw. sich an den entstandenen Silberkeimen niederschlägt, wurde nicht untersucht, blieb auch für das Ergebnis der Versuche belanglos. — Das durch Bromieren metallischen Silbers hergestellte Bromsilber verhielt sich bei der Belichtung gleichartig mit den durch Trocknung der durch Kristallisation erhaltenen Präparaten.

Bei Bestrahlung unter den einzelnen sukzessive eingelegten Farbfiltern 1 bis 9 der Tabelle 1 zeigten die Präparate nach vierstündiger Bestrahlung keinerlei Veränderung, erst unter dem, mit 410 $\mu\mu$ als

[1] KBr- und $AgNO_3$-Kristalle wurden in scharf getrocknetem Hexan, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid geschüttelt um etwa $AgBr$-Fällungen zu erhalten; es kam aber lediglich zur Bildung undefinierter Überzüge auf den Kristallen; auch machte sich die gleichzeitige Bildung des durch den Umsatz entstehenden Kaliumnitrats störend bemerkbar.

[2] Hg-Dampf ist kein idealer Bromakzeptor, da bei sehr langer Versuchsdauer eine gewisse Gefahr besteht, dass er bereits im Dunkeln $AgBr$ reduziert; es wurde das allerdings nie bemerkt. Nur war sorgfältigst zu vermeiden, dass das flüssige Hg mit den Präparaten, besonders dem bromierten Silberblech in Berührung trat, da dann stets auch im Dunkeln Verfärbung derselben an der betr. Stelle eintrat. Vielleicht wäre Äthylen als Bromakzeptor vorzuziehen.

kurzwelliger Grenze abschneidenden Filter Nr. 10 trat Verfärbung ein und zwar war in Abwesenheit von Quecksilberdampf eine nur schwache Graugrünverfärbung zu beobachten, die sich aber durch Vergleich mit im Dunkeln belassenen Proben desselben Präparates sicher konstatieren liess, bei Anwesenheit von Quecksilberdampf ging die Farbvertiefung bis zu einem grauschwarzen Ton. Der Schwellenwert, von dem ab der photochemische Primärprozess am reinen Bromsilber erfolgt, liegt also offenbar zwischen 435 $\mu\mu$ und 410 $\mu\mu$.

b) Vergleichende Untersuchung der Silber- und Bromkörper.

1. Allgemeines.

Die Fällung der Präparate erfolgte in 100 ccm Messkölbchen; im Dunkeln wurden zu 25 ccm der im Überschuss verwendeten Lösung 20 ccm der anderen Lösung zugegeben; die Konzentrationen waren $^1/_5$ norm. Stets wurde für gleichzeitige Anwesenheit eines chemischen Sensibilisators gesorgt: bei den Silberkörpern übernahm die Silbernitratlösung selbst die Bindung etwa abgespaltenen Broms; bei den Bromkörpern wurde ein entsprechender Akzeptor zugefügt. Hierbei wurden alkalisch reagierende Stoffe vermieden, da die *OH*-Ionen, wie weitere Versuche ergaben, Störungen infolge eigener Adsorption hervorriefen (vgl. S. 302). Die Untersuchung der Lichtempfindlichkeit des Bromkörpers ohne gleichzeitige Anwesenheit eines Bromakzeptors erwies sich als unzweckmässig, denn die unter diesen Umständen bestenfalls eintretende, nur ganz geringfügige Verfärbung machte eine einigermassen scharfe Feststellung der Empfindlichkeitsschwelle unmöglich.

Bei Ausführung der im folgenden geschilderten Versuche wurde ein saurer Bromakzeptor zugefügt, um eine Adsorption des (OH)-Ions, das sich weiter noch als ein spektraler Sensibilisator erweisen wird, zu verhüten.

Zwar ist in saurer Lösung, wie aus verschiedenen Tatsachen hervorgeht, eine Adsorption von H^+-Ionen und damit eine Modifizierung der spezifischen Oberflächenbeschaffenheit des Bromkörpers offenbar nicht zu umgehen, jedoch liegen sodann jedenfalls definierte und reproduzierbare Verhältnisse vor; theoretische Betrachtungen hierzu vgl. S. 309.

Um zu vermeiden, dass andere Anionen mit den adsorbierten Bromionen in Austausch zu treten vermöchten, wurde stets überschüssige *KBr*-Lösung über den Präparaten belassen. Als brauchbare

saure Bromakzeptoren erwiesen sich schweflige Säure sowie Phenylpropiolsäure ($C_6H_5 . C \equiv C . COOH$) bei gleichzeitiger Anwesenheit stark verdünnter H_2SO_4. Je 10 ccm einer gesättigten Lösung von SO_2 in Leitfähigkeitswasser bzw. einer gesättigten Lösung zweimal umkristallisierter Phenylpropiolsäure wurden mit 0·5 ccm $^1/_{20}$ norm. H_2SO_4 versetzt: bei probeweisem Zusatz von Bromwasser zeigte dessen sofortige Entfärbung die kräftige Wirkung dieser Lösungen als Bromakzeptoren. Um auch etwaige Innenräume der schwammigen $AgBr$-Niederschläge mit diesen brombindenden Lösungen in Kontakt zu bringen, wie dies ja auch bezüglich der $AgNO_3$-Lösung beim Silberkörper offenbar der Fall ist, wurden die Bromkörper aus 25 ccm KBr-Lösung ($^1/_5$ norm.) gefällt, die bereits 10 ccm der betreffenden brombindenden Lösung enthielt.

2. Beobachtungen über Verhalten der Präparate bei der Belichtung.

Es waren somit in allen Fällen kräftige Bromakzeptoren in Berührung mit den Präparaten, und diese hätten, nur auf Grund der Theorie der chemischen Sensibilisierung, gleiche Empfindlichkeit besitzen müssen; im Gegenteil zeigten aber Silber- und Bromkörper ein völlig verschiedenes Verhalten. Schon im spektral unzerlegten Tageslicht und unter der 3000-kerzigen Lampe zeigte sich dies darin, dass die Verfärbung der Silberkörper bedeutend rascher als die der Bromkörper unter den Akzeptoren erfolgte: so war z. B. der Silberkörper bereits nach 5 Minuten bis zu einem Grad verfärbt, den der Bromkörper erst nach etwa 20 Minuten erreichte. Es sprach dies dafür, dass gewisse, im weissen Licht enthaltene Spektralbezirke photochemisch den Silber-, nicht aber den Bromkörper beeinflussten. Dies zeigte sich bestätigt: unter dem roten Farbfilter Nr. 1, dessen kurzwellige Grenze unter den verwendeten Filtern dem kleinsten $h\nu$ entsprach, blieb der Bromkörper trotz Anwesenheit des Bromakzeptors völlig unverändert, während der Silberkörper nach etwa 30 Minuten sich deutlich nach Grau hin verfärbt zeigte. Feststellung der Verfärbung erfolgte durch Vergleich mit im Dunkeln belassenen Proben[1]), 4 bis 5-malige Wiederholung verbürgte die Reproduzierbarkeit der Versuche. Durch Auswechseln der Filter wurde der Spektralbereich des verwendeten Lichtes nach kurzen Wellenlängen aus-

[1]) In einzelnen Fällen zeigten die Silberkörper nach sehr langem Stehen (2 Monate) im Dunkeln Verfärbung, ob infolge einer Wirkung infraroter Strahlung, bleibe dahingestellt.

gedehnt und die Belichtungszeiten umgekehrt proportional der in Tabelle 1, S. 292 verzeichneten Durchlässigkeiten bemessen. Im Rot bis Violett (Filter Nr. 1 bis 9) blieb der Unterschied im Verhalten der beiden Präparate erhalten; er war insofern noch deutlicher konstatierbar als dass die Verfärbung des Silberkörpers unter den Filtern Nr. 2 bis 9 sich bis zur Schwärzung vertiefte[1]), der Bromkörper blieb trotz zehnstündiger Belichtungszeit unverfärbt. Erst unter dem 410 $\mu\mu$-Filter Nr. 10 trat — bereits nach halbstündiger Bestrahlung — Graufärbung des Bromkörpers auf: der Schwellenwert für Zersetzung dieses Präparates war somit erst mit Zufuhr der diesem Spektralbereich entsprechenden $h\nu$ erreicht. Während somit die Empfindlichkeitsschwelle des, mit H^+- und Br^--Ionen bedeckten Präparates zwischen 435 und 410 $\mu\mu$ eingegabelt war, lag sie für den Silberkörper bei $\lambda > 620\ \mu\mu$, offenbar sogar im Infrarot[2]). Ein Versuch zur Deutung der Tatsache, dass derselbe Schwellenwert für das reine trockene $AgBr$ und den mit H^+-Ionen bedeckten Bromkörper wirksam ist, wird später gegeben werden.

Auch einige Belichtungsversuche mit getrockneten Sillber- und Bromkörpern wurden gemacht; offenbar also mit $AgBr$, das mit Oberflächenschichten von $AgNO_3$ bzw. KBr bedeckt war. Der Bromkörper zeigte die gleiche Spektralempfindlichkeit wie das reine $AgBr$, bzw. der in saurem Medium befindliche Bromkörper; das mit $AgNO_3$ bedeckte Präparat erwies sich gleich dem Silberkörper bereits für Licht von $\lambda > 620\ \mu\mu$ als empfindlich. Versuche, die Trocknung durch Erhitzen dieser Präparate höher zu treiben, verursachten schon im Dunkeln Schwärzung des Silberkörpers.

Quantitative Messungen des Verfärbungsgrades unterblieben, da die verschiedenen Präparate in der Tönung erheblich voneinander abweichen. So schlug die gelbe Farbe des Bromkörpers anfangs in einen schmutzig weissen Ton über, wie ihn der Silberkörper bereits von seiner Entstehung her aufwies; die weitere Lichtwirkung rief graue und schwarze, bisweilen auch bräunlichgraue Tönung hervor.

---

[1]) In folgendem sind zur Charakterisierung der Filter die kurzwelligen Grenzen ihres Durchlässigkeitsbereiches, d. h. die obere Grenze der bei ihrer Verwendung zur Wirkung kommenden $h\nu$ angegeben.

[2]) Dafür spricht sowohl die noch grosse Empfindlichkeit der Silberkörper für das 620 $\mu\mu$-Filter, als auch der Umstand, dass diese Präparate bereits im Dunkeln beim Erhitzen sich schwärzen. Sollten Versuche ergeben, dass dieser thermische Vorgang von Bromabspaltung begleitet ist, so ginge daraus hervor, dass der Energiebedarf zur Zersetzung der Oberfläche des Silberkörpers in der Grössenordnung von RT, also bei sehr langwelliger Strahlung, liegt.

3. Nachweis der Bromabspaltung.

Um neben der Verfärbung, die das Entstehen elementaren Silbers anzeigt, noch eine unabhängige Methode zum Nachweis der erfolgten Zersetzung und besonders der **Art** des stattgefundenen chemischen Vorgangs anzuwenden, wurde es unternommen, etwa erfolgende Bromabspaltung zu konstatieren. Hiermit ist im Einzelfall entscheidbar, ob Verfärbung und Zersetzung des Haloids zusammenfallen; es wäre nämlich auch denkbar, dass die Farbänderungen nicht immer durch den Zerfall des Bromsilbers selbst verursacht wären, sondern z. B. beim Silberkörper von einer oberflächlichen Zersetzung nur des adsorbierten Silbernitrats herrührten[1]).

Für den experimentellen Nachweis der Bromabspaltung am Silberkörper, wobei das Halogen mit der Silbernitratlösung unter Bildung von neuem $AgBr$, $HOBr$ und HNO_3 reagiert (siehe S. 277), boten sich verschiedene Methoden, nämlich die der Feststellung der Neubildung von $AgBr$, der Konzentrationsabnahme der $AgNO_3$-Lösung, der Bildung von $HOBr$. Letztere Methode wurde gewählt, da die beiden ersten wegen der Kleinheit des zu erwartenden Effektes als zu wenig scharf erschienen. Die unterbromige Säure lässt sich mittels Durchleiten eines indifferenten Gasstromes in ein Absorptionsgefäss mit Lauge übertreiben; sie wird dort absorbiert und vermag nach dem Schema:

$$3\,BrO^- \rightarrow 2\,Br^- + BrO_3^-$$

zur Bildung von Bromid zu führen, das dann mit der empfindlichen nephelometrischen Methode nachweisbar ist. Die Neubildung von $AgBr$ sowie eine Konzentrationsverminderung der $AgNO_3$-Lösung müsste jedoch in der unmittelbar über dem Präparat befindlichen Flüssigkeit nachgewiesen werden, wobei Trübungs- und Adsorptionserscheinungen die ohnehin sehr kleinen Änderungen verschleiern könnten. Es sei hier deshalb nur eine diesbezügliche gelegentliche Beobachtung erwähnt.

In drei Fällen trübte sich die über dem Silberkörper stehende, stark verdünnte $AgNO_3$-Lösung bei Belichtung unter dem 620 $\mu\mu$-Filter, parallel zu der Verfärbung des Niederschlages, bis zu einem milchigen Aussehen, während sie im Dunkeln, bei langem Durchleiten des Gasstroms über dem Präparat völlig klar verblieben war[2]); es ist dies

---

[1]) Da reines $AgNO_3$ im sichtbaren Spektrum ganz lichtunempfindlich ist, müsste es sich im obigen hypothetischen Fall also um eine photokatalytische Wirkung des $AgBr$ auf das $AgNO_3$ handeln, deren Mechanismus übrigens auch in einer primären Zersetzung des $AgBr$ bestehen müsste.

[2]) Eine „Zerstäubungserscheinung", wie sie für die trocknen Silberhaloide im kurzwelligen Licht beobachtet wurde, dürfte hier nicht in Betracht kommen.

offenbar als Neuentstehung von $AgBr$ infolge der Sekundärreaktion des abgespaltenen Broms zu betrachten; bei höheren Konzentrationen der $AgNO_3$-Lösung blieb die Erscheinung, wohl infolge einer Adsorption des unmittelbar am Präparat entstehenden Halogensilbers aus[1]).

Als Vorbereitung zu den Versuchen, die den Nachweis des Entstehens der unterbromigen Säure bezweckten, wurde nachgeprüft, dass ein Durchleiten des N_2-Stromes durch 1. das leere, 2. das den Silberkörper enthaltende U-Rohr im Dunkeln keine Zunahme der Halogenionenkonzentration in der Lauge[2]) des Absorptionsgefässes verursachte.

Jeweils drei Proben (20 ccm) der Lauge des Absorptionsgefässes, die 1. nicht vorbehandelt war, 2. von N_2 durchperlt worden war, der das leere U-Rohr bzw. 3. das mit dem unbelichteten Präparat und der $AgNO_3$-Lösung gefüllte U-Rohr durchströmt hatte, wurden gleichzeitig mit HNO_3 (halogenfrei 1 ccm) versetzt, in die sorgfältig gereinigten Nephelometergläser verbracht und mit je 1 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung unter Umrühren mit reinem Glasstab versetzt. Es entstand hierbei in allen drei Proben schwache Trübung, die offenbar von Spuren des auch im „reinen“, aus metallischem Na hergestellten Ätznatron vorhandenen Halogens herrührte; nach einstündigem Stehen hatten diese Trübungen eine gewisse zeitliche Konstanz erreicht. Die Proben wurden dann nephelometrisch verglichen: innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmungsmethode zeigte sich kein Unterschied unter ihnen. Durch Einreihen in eine Skala von KBr-Lösungen bekannter Konzentration, welche in gleicher Weise wie oben geschildert, mit HNO_3- und $AgNO_3$-Lösung versetzt worden waren[3]), wurde der Gehalt der Blindproben für alle gleich zu etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ ermittelt.

Eine Prüfung der Genauigkeitsgrenze der Methode ergab, dass eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ von einer von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ noch eben gut zu unterscheiden war, d. h. es war in diesem Konzentrationsgebiet noch eine Differenz von etwa 17% feststellbar.

---

[1]) Versuche zur Konstatierung einer Konzentrationsabnahme der über dem belichteten Präparat befindlichen $AgNO_3$-Lösung geben zwar einen Anhalt dafür, dass dieser Effekt in der erwarteten Richtung liegt; die relative Konzentrationsänderung blieb jedoch zu gering um genügend beweiskräftig zu sein.

[2]) $NaOH$ aus metallischem Na (Kahlbaum).

[3]) Auch die Herstellung dieser „Eichtrübungen“ musste jedesmal möglichst gleichzeitig mit der Bildung der zu bestimmenden Trübung erfolgen, um Täuschungen durch zeitliche Verschiedenheiten der Koagulationsstadien zu verhindern.

In 8 Versuchen wurden dann Proben von je 20 ccm der im Absorptionsgefäss enthaltenen Lauge untersucht, durch welche der Stickstoffstrom nach Passieren des unter dem Rotfilter Nr. 1 belichteten Silberbromids geströmt war, und mit unbehandelter Lauge verglichen. Die entstandenen Trübungen wurden wieder in die Skala eingereiht.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Trübungsgrad der Lauge, ausgedrückt in Konzentrationen der *KBr*-Lösungen der Skala in $10^{-6}\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$		Differenz
	a) Unbehandelte Lauge [1]	b) Hinter dem rotbelichteten U-Rohr eingeschaltete Lauge	
1	2·5	5	2·5
2	2·5	10	7·5
3	1·7	1·7	0
4	3·3	11	7·7
5	2·5	2·5	0
6	1·7	5	3·3
7	1·7	5	3·3
8	1·7	10	8·3
Mittel:	2·2	6·3	4·1

In 6 von 8 Versuchen zeigte die hinter dem belichteten Gefäss eingeschaltete, drei Stunden lang von Stickstoff durchströmte Lauge eine schwache, aber sicher festgestellte Zunahme des Gehalts an Halogenionen. Die Grösse dieser Zunahme schwankt um $4\cdot 10^{-6}\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, was den Wert der ermittelten Genauigkeitsgrenze der Methode von $0{\cdot}3\cdot 10^{-6}\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ bei weitem übertraf. Auch die relative Differenz ist bedeutend höher; sie beträgt für die Genauigkeitsgrenze 17 %, für die gefundenen Abweichungen etwa 180 %.

Dass es nicht möglich war, grössere Absolutmengen des abgespaltenen Broms zu konstatieren, dürfte, wie Versuche erwiesen, darauf zurückzuführen sein, dass nach einiger Einwirkung des Lichtes unter dem 620 $\mu\mu$ Rotfilter ein Stillstand der photochemischen Zersetzung des Silberkörpers eintritt; es zeigte sich hier ein völliger Parallelismus zwischen Verfärbung und Bromabspaltung. Im Lauf der ersten Be-

[1] Die kleinen Unterschiede zwischen den einzelnen Werten für den Halogengehalt der unbehandelten Lauge dürften daher rühren, dass mehrmals neue Lösungen von *NaOH* verwendet wurden.

lichtungsstunden (1 bis 3^h) färbt sich der Silberkörper grau; im Absorptionsgefäss ist die Zunahme des Gehalts an Halogenionen nachzuweisen; nach weiterer, dreistündiger Bestrahlung ist weder erneute Farbvertiefung noch weitere Zunahme der Br^--Ionen im Absorptionsgefäss nachweisbar.

Es liegt dies offenbar daran, dass die spezifische rotempfindliche Oberflächenbeschaffenheit des Silberkörpers durch den Zersetzungsprozess verändert wird. Formal betrachtet, würde sich durch das Austreten der Br-Ionen aus den Oberflächenebenen des Raumgitters zwar stets ein Silberkörper regenerieren, jedoch wären dann, anders wie beim ursprünglichen Silberkörper, die entstandenen Silberteilchen an der Oberfläche angelagert. Dies kann Hemmungen der weiteren Zersetzung verursachen, vor allem infolge optischer Abschirmung durch die Silberschicht sowie infolge gewisser Erschwerungen der Sekundärreaktion zwischen den primär entstehenden Bromatomen und der brombindenden $AgNO_3$-Lösung; endlich wird auch die Bedeckung der Silberionen der Oberfläche mit den Zersetzungsprodukten die Verhältnisse komplizieren.

Eine rohe Überschlagsrechnung möge die Beziehungen zwischen der Menge des abgespaltenen Broms und der Grösse der Oberfläche des Niederschlags veranschaulichen:

Als Mittelwert für die Konzentrationszunahme der Lauge ergaben sich $4{\cdot}1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, also etwa $8 \cdot 10^{-8}$ Mol in den verwendeten 20 ccm. Dies entspricht etwa $5 \cdot 10^{16}$ Bromionen und damit auf Grund des Reaktionsschemas S. 298 etwa $3 \cdot 5 \cdot 10^{16} = 15 \cdot 10^{16}$ primär durch photochemische Zersetzung freigewordenen Bromatomen. Andererseits ist die Gesamtoberfläche des aus den $^1/_5$ norm. Lösungen entstandenen Niederschlags der Grössenordnung nach auf etwa 10 bis 10^3 qcm zu veranschlagen[1]), was einer Anzahl von in der Oberfläche sitzenden Bromionen von 10^{16} bis 10^{18} entspricht. Die Zahl der, als $HOBr$ übergetriebenen Bromatome [die sicherlich nur einen Teil der tatsächlich entstandenen $HOBr$ darstellen[2])], ist somit von ähnlicher Grössenordnung wie die Zahl der Bromionen in einer einatomigen Oberflächenschicht der Einzelteilchen des Niederschlags.

Der Nachweis einer Bromabspaltung war nun noch für den unter sauren brombindenden Lösungen belichteten Bromkörper zu erbringen.

1) Vgl. K. Fajans und W. Frankenburger, vorhergehende Arbeit.

2) Die Übertreibung der $HOBr$ im N_2-Strom ist nicht quantitativ, ferner ist auch an den Einschluss von $HOBr$ in die Hohlräume des Niederschlages zu denken.

Es wurde aus 25 ccm $^1/_5$ norm. KBr- und 20 ccm $^1/_5$ norm. $AgNO_3$-Lösung der Niederschlag in Gegenwart von 10 ccm gesättigter schwefliger Säure und 0·5 ccm $^1/_{20}$ norm. H_2SO_4 gefällt und sodann die Konzentration der überstehenden KBr-Lösung durch 3 bis 4-maliges Dekantieren herabgesetzt und sodann noch 50 ccm der schwefligen Säure zugefügt; hiermit sollte die Beobachtung einer zu erwartenden Neuentstehung geringer Mengen von Bromionen ermöglicht werden. Die entstandenen Niederschläge nebst überstehender Flüssigkeit wurden im Dunkeln in zwei Teile geteilt und ein Teil je drei Stunden lang unter den einzelnen Filtern, mit Rot beginnend, bestrahlt; sodann wurde jeweils nach Wegkochen der schwefligen Säure zu 20 ccm entnommener Lösung im Probeglas des Nephelometers 1 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$-Lösung zugefügt und die entstehende Trübung mit der bei der Dunkelprobe resultierenden verglichen.

Es zeigte sich, dass erst nach der Belichtung unter dem 410 $\mu\mu$-Filter, unter dem auch die Verfärbungsschwelle des Präparates sich erreicht gezeigt hatte, eine Zunahme der Konzentration an Bromionen auftrat und zwar z. B. von $2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$, von $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf $2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ nach je dreistündiger Belichtung[1]. Unter keinem Filter längerwelliger Spektralbereiche war eine Zunahme des Br-Ionengehalts nachweisbar; über das weitere photochemische Verhalten des einmal vorbelichteten Bromsilbers vgl. S. 307 f.

c) Einfluss alkalischer Medien und der Feuchtigkeit auf die Oberfläche und die photochemischen Eigenschaften des Bromsilbers.

Im Lauf der Versuche zeigte es sich, dass Bromsilberpräparate, die unter OH-Ionen enthaltenden Lösungen sich befanden, eine bedeutend erhöhte Spektralempfindlichkeit aufwiesen, wie sie gemäss den entwickelten Anschauungen nur einer Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des Silberhaloids zugeschrieben werden kann[2]. In normaler Weise gefällte, durch fünfmaliges Dekantieren mit destilliertem Wasser von überschüssiger KBr-Lösung möglichst befreite Bromkörper

[1]) Anfangskonzentrationen der überstehenden Lösungen an Halogenionen waren infolge verschieden weitgehenden Dekantierens in den einzelnen Versuchen voneinander abweichend.

[2]) Nach Abschluss dieser Arbeit fanden wir in einer Veröffentlichung von K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 205 (1905) die Empfindlichkeitsbeeinflussung des $AgBr$ infolge einer Aufnahme fremder Stoffe in „feste Lösung" diskutiert, darunter wird die oberflächliche Bildung von Oxybromiden als Erklärung mancher Erscheinungen in Erwägung gezogen.

wurden unter $^1/_{10}$ norm. Lösungen von $NaOH$ und Na_2CO_3 sowie unter Ammoniakwasser belichtet. Hierbei zeigten die Fällungen bereits unter dem $620\,\mu\mu$-Filter — gleich dem Silberkörper — nach dreistündiger Belichtung deutliche Verfärbung, die allerdings von der beim Silberkörper auftretenden durch einen mehr bräunlichen, schwächeren Farbton sich unterschied. Als allenfallsiger Bromakzeptor wirkt hier die alkalische Lösung selbst.

Besonders wichtig erscheint es, dass zugleich mit dem Auftreten dieser Farbänderung keinerlei nephelometrisch nachweisbare Bromentwicklung auftrat. Proben von je 20 ccm, die der $^1/_{10}$ norm. $NaOH$-Lösung nach fünfstündiger Belichtung entnommen wurden, zeigten in vier Versuchsreihen im Nephelometer jedesmal die gleiche, in keiner Weise gegenüber den Dunkelproben verstärkte Trübung. Somit erweist sich die Massregel als wohlbegründet, das Auftreten einer Verfärbung nicht als hinreichenden Beweis für stattgehabte Zersetzung des Halogensilbers selbst zu betrachten, sondern stets daneben noch nachzuprüfen, ob gleichzeitig damit auch Halogenentwicklung auftritt [1]). Im vorliegenden Falle des „Hydroxydkörpers" liess sich ein Einsetzen der Bromabspaltung in prägnanter Weise bei Bestrahlung unter dem $560\,\mu\mu$-Filter Nr. 2 feststellen; eine Erklärung dieses Verhaltens wird in den weiteren Ausführungen betreffend des Einflusses der „Silberkeime" zu geben versucht werden. Die nephelometrische Prüfung ergab nach vierstündiger Belichtung des Präparates unter diesem Filter in drei Fällen eine Zunahme des Bromionengehalts der überstehenden Lösung von $5\cdot10^{-6}\,\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf $15\cdot10^{-6}\,\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$.

Die unter dem $620\,\mu\mu$-Filter auftretende Verfärbung, die ohne Bromabspaltung verläuft, muss also als Zersetzung einer andersartigen, an der Oberfläche der Präparate gebildeten Silberverbindung gedeutet werden. Auf Grund der Paneth schen Adsorptionsregel [2]), welche aus-

[1]) Auch eine „Entwicklungsmethode", die auf der erhöhten Reduktionsfähigkeit silberkeimhaltiger gegenüber reinen Silberhaloiden beruht, spricht naturgemäss auf Präparate an, in welche die Keime durch jede beliebige Weise, sei es durch chemische Präparierung, sei es durch Zersetzung anderer Silbersalze gelangt sind und gibt somit ebenfalls keinen Beweis für erfolgte Halogenabspaltung.

[2]) F. Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1919), spricht von der bevorzugten Aufnahme von Ionen, die mit einem der Ionen des adsorbierenden Kristallgitters, ein schwerlösliches Salz zu bilden vermögen, beim kinetischen Austausch zwischen den Ionen des Adsorbens und denen der überstehenden Lösung. Wie K. Fajans und K. v. Beckerath (loc. cit.) gezeigt haben, gilt die Panethsche Regel auch für den Fall einer Anlagerung überschüssiger Ionen an die Kristalloberfläche.

sagt, dass bevorzugt diejenigen Ionen von der Oberfläche eines Ionengitters adsorbiert werden, welche mit einem der Ionen dieses Gitters eine schwerlösliche Verbindung zu bilden vermögen, erscheint eine Anlagerung von *OH*-Ionen an die *Ag*-Ionen des Bromsilber als sehr wahrscheinlich. Vermutlich wird bei den stark ausgewaschenen Präparaten, bei welchen die mit der Aussenlösung sich berührende Oberfläche weitgehend von *Br*-Ionen befreit sein dürfte, eine derartige stellenweise Bildung des als Adsorptionsverbindung aufzufassenden $Ag(OH)$ bzw. Ag_2O ohne weiteres erfolgen, während auf den, noch weitgehend mit angelagerten *Br*-Ionen besetzten Bromkörpern die Anlagerung von *OH*- nur auf dem Weg einer „Austauschadsorption" denkbar ist, die im teilweisen Ersatz der angelagerten Brom- durch *OH*-Ionen bestände. Es liegt somit die Annahme nahe, dass der unter alkalischen Medien im roten Licht primär stattfindende Vorgang in der Zersetzung des auf der Oberfläche des *AgBr* befindlichen *AgOH* bzw. Ag_2O besteht[1]).

Dass das Silberoxyd gegenüber dem Bromid in der Tat eine erheblich nach Rot zu verschobene Empfindlichkeitsschwelle besitzt, wurde — die Literatur bringt darüber keine Angaben — folgendermassen nachgewiesen: Ag_2O wurde im Dunkeln gefällt und entweder unmittelbar hierauf oder nach dem Belichten mit verdünnter Salzsäure behandelt. Unzersetztes Silberoxyd liefert hierbei ein rein weisses Chlorid, während teilweise zersetztes ein graugefärbtes „Photochlorid" ergibt, eine Reaktion, die schon von G. N. Lewis[2]) und E. H. Madsen[3]) zum Nachweis der thermischen Zersetzung des Ag_2O verwendet worden ist.

Das unbelichtet gebliebene Oxyd ergab in der Tat weisses Chlorid, das drei Stunden lang unter dem 620$\mu\mu$-Filter Nr. 1 belichtete Präparat ergab hingegen in vier Versuchen deutlich grau gefärbtes Photochlorid.

Dadurch, dass, wie ersichtlich, die spektrale Empfindlichkeit des Ag_2O innerhalb des Spielraumes, den die hier verwendete primitive Methode bietet, mit der des *AgBr* unter alkalischen Medien über-

---

[1]) Es ist vielleicht hier die Tatsache anzuführen, dass *AgBr* von gewissen organischen Substanzen nur in Gegenwart von Lauge in der Wärme reduziert zu werden vermag; möglicherweise spielt hierbei unter anderen die intermediäre Bildung von Ag_2O an der Oberfläche des Silberbromids mit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 310 (1905).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **79**, 200 (1913).

einzustimmen scheint[1]), gewinnt die eben erwähnte Annahme über die Natur des bei letzterem System stattfindenden Vorganges eine gewichtige Stütze. Offenbar genügen schon minimale Mengen alkalisch reagierender Substanzen zur Herbeiführung des Effektes, wie eine anfänglich falsch[2]) gedeutete Beobachtung nahelegt: Der ausgewaschene, unter Wasser befindliche Bromkörper erleidet nach längerem Kochen bereits im Dunkelkammerlicht eine Verfärbung. Wahrscheinlich sind es Spuren gelösten, alkalischen Glases, die zu einer Bildung von Ag_2O führen, welches dann seinerseits in der Wärme und im Licht eine Zersetzung erleidet. Bei Versuchen, in denen Leitungswasser an Stelle des zweimal destillierten Verwendung fand, trat die Erscheinung auch ohne längeres Kochen auf, wohl infolge schwacher Basizität des karbonathaltigen Wassers[3]). Dagegen war in tagelang ausgedämpften Kölbchen unter Leitfähigkeitswasser der Effekt nur noch in sehr geringem Masse zu beobachten, hier dürfte einer geringen, hydrolysierenden Wirkung des Wassers auf das Silberbromid die Hauptrolle zukommen.

Über den weitgehenden Einfluss von Feuchtigkeitsspuren auf die Lichtempfindlichkeit der Silberchloride finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben: nach Ansicht mancher Forscher unterliegen die völlig trockenen Silberchloride überhaupt keiner Lichtzersetzung. Wie in den bereits diskutierten Fällen von Sensibilisierung bieten sich auch hier verschiedene Deutungsmöglichkeiten: so die einer „chemischen Sensibilisierung“, nach der die Wirkungsweise der Feuchtigkeitshülle darin bestünde, die beim Primärprozess entstehenden *Br*-Atome in irgendwelcher Weise aus dem Zustand unmittelbarer Anlagerung am *AgBr* abzulösen und damit Rückreaktionen zu verhindern; dabei wäre etwa an spurweise Bildung von *HBr* und O_2 infolge der Reaktion

---

[1]) Gewisse Tatsachen sprechen dafür, dass zwischen dem Absorptions- bzw. Empfindlichkeitsmaximum eines Körpers im reinen Zustand einerseits, im Kontakt (Adsorption) mit anderen Stoffen andererseits geringe Unterschiede aufzutreten vermögen. Vgl. die Untersuchungen von E. Lehmann (vgl. S. 318), sowie die sogenannten Kundtsche Regel, die gewisse Verschiebungen im Absorptionsspektrum eines Körpers je nach Art des umgebenden Mediums feststellen.

[2]) Anfangs wurde bei der Erhöhung der Koagulationsgeschwindigkeit und Lichtempfindlichkeit der in längere Zeit ausgekochten Lösungen von $AgNO_3$ und *KBr* gefällten *AgBr*-Niederschläge an einen Zusammenhang mit der Entfernung der vorher gelöst gewesenen Gase gedacht; es liess sich dies dadurch widerlegen, dass nach Entfernung der gelösten Gase bei Zimmertemperatur durch Evakuieren das in den betreffenden Lösungen gefällte *AgBr* diese Eigenschaften nicht zeigte.

[3]) Vgl. auch R. Schwarz und H. Stock, Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 8 (1921).

zwischen den *Br*-Atomen und den Feuchtigkeitsspuren im Licht zu denken[1]). Andererseits könnte auch, analog der bisher erörterten Wirkung adsorbierter Ionen, die Feuchtigkeit gewisse Veränderungen an der Oberfläche des Silberhaloids verursachen, sei es, dass die molekularen Kraftfelder dort infolge der H_2O-Adsorption irgendwie modifiziert werden und damit auch der Elektronenübergang beeinflusst wird, sei es, dass sich an der Oberfläche eine chemisch definierbare Anlagerungsverbindung bildete. Eine Prüfung, ob die spektrale Empfindlichkeit der feuchten Präparate von der der trockenen abweicht, müsste zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden erlauben.

Es wurden *AgBr*-Kristalle in der Hochvakuumapparatur getrocknet bzw. *AgBr* durch Bromieren von *Ag*-Blech gebildet und hierauf Feuchtigkeit zugelassen, indem durch den geöffneten Hahn H_3 (vgl. Fig. 3 S. 288) ein Stickstoffstrom durch den Präparatenraum zugelassen wurde, der sich in zwei mit destilliertem Wasser beschickten Waschflaschen mit Feuchtigkeit beladen hatte. Der Präparatenraum befand sich in einigen Versuchen auf Zimmertemperatur, bei anderen wurde er auf 200° C. erhitzt. Nach zweistündiger[1]) Einwirkung des Wasserdampfes wurde abgeschmolzen und die Belichtung in der üblichen Weise vorgenommen. Durch Vergleich mit Parallelversuchen, in welchen trocken gebliebene Präparate der gleichen Probe belichtet wurden, ergab sich, dass die langwellige, für trockenes *AgBr* zwischen 435 und 410 $\mu\mu$ ermittelte Empfindlichkeitsschwelle auch für das selbst mit grösseren Mengen Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur behandelte Präparat bestehen blieb; ein Unterschied bestand nur insofern, als die beim trockenen *AgBr* in Abwesenheit von Quecksilberdampf nur schwach auftretende Verfärbung beim feuchten Präparat — ebenfalls in Abwesenheit von *Hg* — in stärkerem Mass sich ausbildete: dies ist offenbar einer chemischen Sensibilisierung im oben erörterten Sinne zuzuschreiben. Anwesender *Hg*-Dampf verstärkte auch hier die Verfärbung bedeutend.

Anderes Verhalten zeigte das bei 200° mit Feuchtigkeit behandelte *AgBr*. Bereits unter dem 620 $\mu\mu$-Filter Nr. 1 zeigte sich hier deutliche Verfärbung, die durch anwesenden *Hg*-Dampf sich verstärken liess. Diese Farbänderung erfolgte im Laufe der ersten Belichtungsstunde; aber auch ohne vorherige längere Belichtung zeigten diese Präparate bereits bei kurzer Betrachtung, dass durch die erwähnte Behand-

---

1) In zwei Fällen wurden nur Spuren von Feuchtigkeit zugelassen, indem Durchleiten des Stickstoffs durch den Präparatenraum unterblieb und lediglich der im Präparatenraum herrschende Unterdruck durch Zulassen feuchten Stickstoffs ausgeglichen wurde.

lung mit Feuchtigkeit in der Wärme das Bromsilber schon im Dunkeln einen bräunlichen Ton angenommen hatte[1]); dieser verschwand beim Kochen mit verdünnter HNO_3 und die ursprüngliche gelbe Farbe des reinen *AgBr* trat wieder auf.

Es scheint, dass die Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nur als Bromakzeptor wirkt, in der Wärme dagegen auch die Oberfläche des Silberhaloids durch spurenweise Hydrolyse angreift unter Bildung von Oxyverbindungen, die gemäss den obigen Ergebnissen spektral empfindlicher sind als das reine *AgBr*. Eine Entscheidung der Frage, ob auch der Wirkungsweise von O_3 und H_2O_2, die schon im Dunkeln auf der Platte ein „latentes Bild“ erzeugen, die gleichen Ursachen zugrunde liegen, muss weiteren Untersuchungen überlassen werden.

Bemerkt sei, dass im Hydroxydkörper ein anderer Fall der spektralen Sensibilisierung wie beim Silberkörper vorliegt. Während bei letzterem die adsorbierten *Ag*-Ionen als wirksamere Elektronen-Akzeptoren den Primärprozess erleichtern, sind es bei ersterem die Abgeber des lichtelektrisch ablösbaren Elektrons, nämlich anstelle der Bromionen andere Anionen (OH^-), die den Elektronenübergang bei Zufuhr kleinerer $h\nu$ sich vollziehen lassen. Dieser Fall scheint typisch für Systeme zu sein, die durch Anlagerung von Anionen, vor allem solcher von organischen Säuren und Farbstoffen (deren *Ag*-Salze lichtzersetzlich sind), sich an der Oberfläche des Silberhaloids ausbilden.

d) Sensibilisierende Wirkung der Silberkeime.

War in den bisherigen Fällen die anfängliche Spektralempfindlichkeit der Präparate eine verschiedene, so entsteht bei allen Präparaten im Lauf der Zersetzung, offenbar infolge fortschreitender Silberkeimbildung ein System von neuer, ihm spezifischer Spektralempfindlichkeit (vgl. S. 283).

Beim Silberkörper setzt die Bromabspaltung und eine Verfärbung bereits im Rot ein, um alsbald zum Stillstand zu kommen (vgl. S. 300); bei erneuter Bestrahlung unter dem Orangefilter Nr. 2 (560 $\mu\mu$) vertieft sich jedoch die stehengebliebene Graufärbung bis zum Schwarz. Dieser Fall weist allerdings noch nicht zwingend auf eine sensibilisierende Wirkung der *Ag*-Keime hin, da es ohnehin plausibel ist, dass das von Filter Nr. 2 durchgelassene Licht höherer Frequenz auf das Präparat, das be-

[1]) Höchstwahrscheinlich rührt diese Verfärbung nicht allein von der Silberoxydbildung her, sondern auch von Silberkeimen, die infolge der bereits bei 160° C. einsetzenden thermischen Ag_2O-Zersetzung gebildet wurden.

reits auf kleinere $h\nu$ anspricht, noch energischer einwirkt. Klar tritt aber diese Art der Sensibilisierung beim Brom- und Hydroxyd-Körper hervor. — Der unter dem 410 $\mu\mu$-Filter wirksam vorbelichtete Bromkörper zeigte sich nämlich im langwelligen Licht, gegen das er ohne Vorbelichtung ganz unempfindlich ist, nunmehr als zur weiteren Zersetzung befähigt. Zwar nahm unter dem 620 $\mu\mu$-Rotfilter beim vorbestrahlten Präparat weder Verfärbung noch Gehalt der überstehenden Lösung an Halogenionen zu, unter dem 560 $\mu\mu$-Filter traten aber diese beiden Effekte ein: die nephelometrische Prüfung ergab nach dreistündiger Belichtung eine Halogenionenzunahme von $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf $3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$. Hierher gehörende Angaben der Literatur vgl. S. 324.

Auch beim Hydroxydkörper liess sich der Einfluss, der in diesem Fall durch die Ag_2O-Zersetzung gebildeten Silberkeime nachweisen. Während die unter dem Rotfilter 620 $\mu\mu$ auftretende Verfärbung, wie erwähnt, nur schwach war und ohne gleichzeitige Bromabspaltung verlief, zeigte sich auch hier unter dem 560 $\mu\mu$-Filter die Zersetzungsschwelle des silberkeimhaltigen Bromsilbers als erreicht; der Halogenionengehalt der überstehenden Lösung stieg in dreistündiger Belichtung von $1{\cdot}2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ auf 3·3 bzw. $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ unter gleichzeitiger Farbvertiefung[1]). — Theoretische Betrachtungen hierzu sollen im folgenden zu entwickeln versucht werden.

C. Theoretischer Teil.

I. Vorstellungen über den Mechanismus der spektralen Sensibilisierung.

Die geschilderten Versuche befassen sich mit der Erleichterung des photochemischen Primärprozesses, welcher an der Oberfläche der $AgBr$-Teilchen sich vollzieht; über die Grösse der Quanten, d. h. die spektrale Lage der Strahlung, durch die auch im Innern des Raumgitters Elektronenübergänge stattfinden, wurden keine Beobachtungen angestellt. Dass solche Übergänge im Innern bei Zufuhr entsprechend grosser $h\nu$ ebenfalls sich vollziehen, ergibt sich aus einer Anzahl bekannter Tatsachen, wie z. B. aus der metallischen Leitfähigkeit und Zerstäubung, welche Belichtung bei den Silberhaloiden hervorruft[2]).

[1]) Vgl. hierzu auch die Versuche S. 303.

[2]) Vgl. hierzu S. Arrhenius, Eders Jahrb. **1895**, S. 202; Gudden und Pohl, Zeitschr. f. Physik **2**, 361 (1920); **3**, 98, 123 (1920); **5**, 176 (1921).

Die hier folgenden Betrachtungen sollen im Anschluss an das Hauptthema der Arbeit die Faktoren betreffen, welche den Primärprozess gegenüber dem an der Oberfläche reiner *AgBr*-Kristalle sich abspielenden erleichtern, und zwar erwiesen sich als solche Sensibilisatoren: 1) Adsorbierte Ionen bzw. andere Stoffe, 2) ins Raumgitter eingelagerte Silberkeime.

Für einen zu 1) zu zählenden Fall, nämlich für den Silberkörper, wurde der Versuch einer Deutung des Sensibilisierungsmechanismus bereits gemacht (vgl. S. 279).

Unter den gleichen dort betonten Voraussetzungen stellt sich der Fall des Bromkörpers folgendermassen (vgl. Fig. 5) dar: Es sind hier die beiden Möglichkeiten vorhanden, dass der primäre Übergang der Elektronen 1) von den adsorbierten, 2) von den in der ersten Netzebene gelegenen *Br*-Ionen aus zu benachbarten Ag^{+}-Ionen erfolgt. Fall 1) wurde experimentell noch nicht untersucht, da die bisher be-

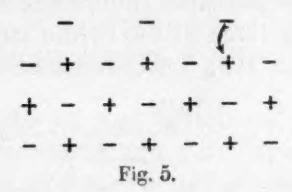


Fig. 5.

nutzten Bromakzeptoren die Realisierung eines nur mit Bromionen bedeckten Körpers verhinderten: bei alkalischer Reaktion (*NaOH*, Na_2CO_3 usw.) bildete sich anstelle des Bromkörpers, wenigstens teilweise, der viel empfindlichere Hydroxydkörper aus, der die Eigenschaften des Bromkörpers verschleierte, bei der Wahl saurer Akzeptoren wurden H^{+}-Ionen angelagert und somit anstelle der Oberflächenschicht adsorbierter Bromionen eine solche von *Br*- neben *H*-Ionen (Molekularschicht von *HBr*) gebildet. Vom Standpunkte der einfachen elektrostatischen Auffassung aus käme für das nur mit *Br*-Ionen bedeckte *AgBr* (Fig. 5), das sich vielleicht unter Zuhilfenahme eines nicht adsorbierbaren, neutral reagierenden Bromakzeptors (ungesättigte organische Verbindung) studieren liesse, eine Erleichterung des Primärprozesses gegenüber dem an der reinen *AgBr*-Oberfläche (Fig. 1) vor sich gehenden in Betracht, da danach die Elektronen der adsorbierten *Br*-Ionen offenbar weniger fest in ihrer Anfangslage gebunden wären als die der eingebauten, allseits von positiven Silberionen umgebenen *Br*-Ionen. Die Potentiale der als Elektronenakzeptoren fungierenden Silberionen könnten in beiden Fällen (Bromkörper und reines *AgBr*) in erster

Annäherung als gleich betrachtet werden; somit wäre als spektrale Empfindlichkeitsschwelle des Bromkörpers ein $\lambda > 435\ \mu\mu$ zu erwarten. Der Fall, dass die Elektronen von den Bromionen der ersten Gitterebene ausgehen, wird beim Bromkörper dann eintreten, wenn die nach obiger Überlegung leichter erfolgende Abgabe der Elektronen durch die adsorbierten Ionen ausgeschaltet wird. Letzteres ist offenbar bei dem mit *Br*- und *H*-Ionen bedeckten Körper der Fall; es scheint infolge der Anlagerung des *H*-Kerns das Valenzelektron der adsorbierten *Br*-Ionen fester gebunden und damit seine Ablösearbeit bedeutend gesteigert zu sein, was ja auch aus der spektral bei weit kürzeren liegenden Zersetzungsstrahlung des Bromwasserstoffes hervorzugehen scheint[1]. Aus dem experimentellen Befund, dass die Schwelle der Spektralempfindlichkeit dieses mit *H*- und *Br*-Ionen bedeckten Körpers im gleichen Intervall 435—410 $\mu\mu$ liegt wie die des reinen *AgBr*, geht hervor, dass die Adsorptionsschicht von *HBr* keinen sehr beträchtlichen Einfluss auf den Primärprozess in der folgenden Gitterebene des Bromsilbers ausübte.

Die Sensibilisierung durch Silberkeime stellt sich, von demselben Standpunkt aus gesehen, etwa folgendermassen dar: Das entstandene

Brom-Jon Silber-Atom
ausgetreten

+ − + ⊖ ⊕ − +
− + − + − + −
+ − + − + − +
− + − + − + −

Fig. 6.

Silberatom werde in erster Annäherung als elektrisch neutraler Gitterpunkt betrachtet; sodann stehen die Elektronen der ihm benachbarten *Br*-Ionen offenbar nicht mehr unter dem Einfluss der gleichen elektrostatischen Anziehungskräfte, als wenn am gleichen Punkt sich ein positives Silberion befände, und es werden deshalb die in Fig. 6 sche-

[1]) Für die Adsorption von H^+-Ionen an den Bromkörper sprechen sowohl die Beschleunigung der Koagulation von Bromkörpersolen durch saure Reaktion des umgebenden Mediums als auch die Herabsetzung der Adsorption von Pb^{++} (ThB^{++})-Ionen mit wachsender Azidität, ferner das Verhalten von Bromkörpersolen bei der Kataphorese. Vgl. K. Fajans und K. v. Beckerath sowie A. Lottermoser, loc. cit.

Nachträglicher Zusatz (März 1923). — Inzwischen hat, wie mir Herr Prof. K. Fajans mitteilt, Herr W. Pohl im hiesigen Laboratorium direkt die Adsorption sowohl von H^+- als auch von OH^--Ionen am Bromsilber feststellen können; wie zu erwarten war, werden die *H*-Ionen vom Bromkörper wesentlich besser adsorbiert als vom Silberkörper. Vgl. E. Warburg, Berl. Ber. (1916) 314.

matisch durch Pfeile angedeuteten Elektronenübergänge leichter als im metallkeimfreien Raumgitter stattfinden. Ist fernerhin das metallische Silber nicht durch chemische Einverleibung, sondern infolge einer Vorbelichtung entstanden, so wird auch der damit erfolgte Austritt der benachbarten, von Bromakzeptoren entfernten Bromatome zu einem System führen, das an den Silberkörper erinnert (vgl. die Lücke in Fig. 6). Somit scheint die Sensibilisierung in diesem Fall sowohl infolge einer loseren Bindung des Elektrons in seiner Anfangslage als auch wegen einer stärkeren Anziehung in die Endlage zu erfolgen. In welcher Weise diese Betrachtungsweise, die dem Silberatom keine Kraftwirkung zuschreibt, bei genauerer Kenntnis über die Struktur dieses Atoms zu modifizieren wäre, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Erwähnt sei noch, dass die Erleichterung des betrachteten Elektronenübergangs durch eingelagerte Metallkeime[1]) ausser in der spektralen Sensibilisierung auch im „erhöhten Potential“[2]), „verstärkten Halogendruck“, in leichterer Reduzierbarkeit sich ausdrückt, die beim wirksam vorbelichteten Silberhaloid in den Phänomenen des Becquerel-Effektes und der photographischen Entwickelbarkeit sich kenntlich machen.

Qualitativ lässt sich so vom Standpunkt elektrostatischer Überlegungen eine erste Orientierung in den experimentellen Ergebnissen erzielen; im folgenden soll auf Grund der Energiebilanz der photochemischen Reaktion ein Einblick von einer anderen Seite her zu gewinnen versucht werden.

II. Vergleich der photochemischen Ergebnisse mit thermochemischen Daten.

Um das Quantum von Strahlenenergie, das dem Bromsilber zur Zersetzung zugeführt werden muss, mit thermochemischen Daten zu vergleichen, ist zu beachten, dass beim thermochemischen Primärprozess Silber und Brom zwar im atomaren Zustand entstehen, dass jedoch die gebildeten Atome nicht frei erscheinen, sondern am noch

---

[1]) Auch *Au*- und *Pt*-Keime wirken sensibilisierend auf die Silberhaloide und bewirken ferner auch ohne erfolgte Belichtung deren Entwickelbarkeit. H. Weisz, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 328 (1906); Lüppo Cramer, Kolloidchem. u. Photogr., S. 47 (1921); P. Schwarz und H. Stock, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 26 (1922).

[2]) Vgl. die Messungen von P. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1899); Luggin, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 577 (1897); A. Goldmann und J. Brodsky, Ann. d. Physik **349**, 849 (1914); Samsonow, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 141 (1916); K. Sichling, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 1 (1911); E. Staechelin, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 542 (1920); E. Baur, Helv. Chim. Acta **1**, 186 (1920).

unzersetzten Salz adsorbiert verbleiben. Über die Grösse der betreffenden Adsorptionswärmen von Silber- bzw. Bromatomen an *AgBr* ist leider garnichts bekannt; dass aber die Adsorption unter Energieabgabe verläuft, kann man daraus schliessen, dass schon kolloides Silber sowie Br_2-Moleküle, also sicherlich die betreffenden Atome, von *AgBr* leicht adsorbiert werden[1]).

Im weiteren wird versucht, die von der Strahlung für den Ablauf des Primärprozesses zu leistende Arbeit zu berechnen; hierbei muss naturgemäss die Differenz zwischen dem Energieinhalt der freien *Ag*- und *Br*-Atome und der am *AgBr* angelagerten, d. h. die Summe ihrer Adsorptionswärmen von dem Energiebetrag abgezogen werden, der sich für die Spaltung des Salzes in freie Atome ergibt.

Die Summe dieser beiden unbekannten Adsorptionswärmen sei x, dann wird der Energiebedarf E des Primärprozesses pro Mol im ersten Zersetzungsstadium:

$$\begin{aligned} E = {} & (\text{Zersetzungswärme von } [AgBr]_{\text{fest}} \text{ in } [Ag]_{\text{fest}} \text{ und } {}^1/_2\,(Br_2)_{\text{flüssig}}) \\ & + (\text{Subl.-Wärme})\ [Ag]_{\text{fest}} \rightarrow Ag_{\text{Dampf}}) \\ & + (\text{Verdampfungswärme } {}^1/_2\,(Br_2)_{\text{flüssig}} \rightarrow {}^1/_2\,Br_{2\,\text{gasf.}} \\ & + \text{Dissoziationswärme } {}^1/_2\,Br_{2\,\text{gasf.}} \rightarrow Br_{\text{Atom}}) \\ & - (\text{Adsorptionswärme von } Ag_{\text{Atom}} \text{ und } Br_{\text{Atom}} \text{ an } [AgBr]_{\text{fest}} \\ = {} & 22 + 63 + 3 + 23 - x = (111 - x)\ k\,\text{cal}. \end{aligned}$$

Andererseits lässt sich aus der, zwischen 435 und 410 $\mu\mu$ eingeschlossenen Empfindlichkeitsschwelle des reinen *AgBr* die tatsächlich wirksame Energiezufuhr pro Mol Bromsilbers berechnen.

Ist L = Loschmidtsche Zahl, h = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge in cm, so erhält man nach Umrechnung in k cal.

$$E = L \cdot h\nu = L \cdot h \cdot c \cdot \frac{1}{\lambda} = 6.06 \cdot 10^{23} \cdot 6.53 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0.2390 \cdot \frac{1}{\lambda}$$

$$= \left(2.837 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{\lambda}\right) k\,\text{cal},$$

also für ein λ zwischen $435 \cdot 10^{-7}$ und $410 \cdot 10^{-7}$ cm ergibt sich für E ein Wert zwischen 65 und 69 k cal.[2]).

---

[1]) Vgl. Lüppo Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), sowie P. P. Koch und F. Schrader, Zeitschr. f. Physik **6**, 127 (1921).

[2]) Aus dem Anhang ergibt sich unter den dort gemachten, vereinfachenden Voraussetzungen, dass der Unterschied zwischen der Zersetzungsenergie einer normalen Oberfläche und der eines Silberkörpers etwa 70 k cal. beträgt; dies würde bedeuten, dass bei Einsetzen obigen Wertes von 65 bis 69 k cal. für den Silberkörper die Zersetzungsschwelle weit im Gebiet der infraroten Strahlung liegt, vgl. hierzu S. 277, Anmerkung 1 und S. 296 u. 297, Anmerkung 1 u. 2, sowie S. 321, Anmerkung 3.

Durch Gleichsetzen der thermochemisch und photochemisch errechneten E-Werte ergibt sich für x:

$$x = (111 - 65)\,k\,\text{cal bis } (111 - 69)\,k\,\text{cal} = 46 \text{ bis } 42\,k\,\text{cal}.$$

Die Grössenordnung dieses Betrages erscheint nicht unwahrscheinlich, da in Ausführungen von M. Polanyi[1]) die Energiewerte für die Adsorptionswärmen von Gasatomen an Kohle auf etwa 18 bis 34 k cal pro Grammatom geschätzt werden.

Über die energetischen Verhältnisse, die bei der Lichtzersetzung des Silber- und Hydroxydkörpers vorliegen, dürfte aus den zur Zeit bekannten thermochemischen Angaben nichts zu errechnen sein.

Für die Zersetzungsenergie des silberkeimhaltigen Bromsilbers sei eine Überschlagsrechnung durchgeführt. Zwecks klarer Erfassung der bestimmenden Faktoren denke man sich den Prozess in Etappen durchgeführt; um die an vielatomigen Gebilden experimentell bestimmten Grössen (wie z. B. die Sublimationswärme) verwenden zu können, seien die Verhältnisse an einer sehr grossen, bereits weitgehend zersetzten Kristalloberfläche betrachtet, in welcher die Silberkeime aus vielen Atomen bestehen dürften. Als Anfangszustand sei eine derartige von Teilchen metallischen Silbers durchsetzte Oberflächenschicht gegeben; es möge nun 1 Mol, d. h. L dieser Silberpartikel von Bromsilber losgerissen werden; hierbei ist gegen die Adsorptionskräfte Arbeit zu leisten und ein unbekannter Betrag y der Adsorptionswärme für Silberteilchen der betrachteten Grösse aufzuwenden. 1 Mol der nunmehr keimfrei zurückgebliebenen Oberflächenschicht werde in freie Silber- und Bromatome zersetzt. Die freien Silberatome denke man sich dann einzeln je an einem der Silberteilchen kondensiert, wobei die Sublimationswärme = 63 k cal gewonnen wird. Die also je um 1 Atom vergrösserten Silberteilchen werden dann wieder am $AgBr$ adsorbiert: die dabei gewonnene Adsorptionswärme wird sich von derjenigen y der ursprünglichen Silberteilchen nur sehr wenig unterscheiden; endlich werden noch die Bromatome am Bromsilber adsorbiert, wobei deren unbekannte Adsorptionswärme z gewonnen wird. Gemäss den im vorhergehenden Abschnitt entwickelten Gründen wird die zur Zersetzung eines Mols Photobromid aufzuwendende Energie noch um eine weitere, aus thermochemisch bekannten Daten nicht errechenbare Differenz v kleiner sein als die zur Zersetzung eines Mols des reinen Silberhaloids zuzuführende Energie: die

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 143 (1921).

Verschiedenheit der Anfangszustände beider Systeme verursacht diese Erleichterung des Primärprozesses im keimhaltigen Präparat.

Somit ergibt sich für den Energieverbrauch F für die Zersetzung eines Mols des Photobromids:

$$F = y + 111 - 63 - y - z - v = 48 - (z + v)\ k\,\text{cal}.$$

Aus der experimentell ermittelten, zwischen 620 und 576 $\mu\mu$ liegenden Empfindlichkeitsschwelle des keimhaltigen Bromsilbers errechnet sich andererseits:

$$F = \frac{2{\cdot}837 \cdot 10^{-3}}{\lambda\,(\text{in cm})} = 46 \text{ bis } 49\ k\,\text{cal}.$$

Beim Gleichsetzen der F-Werte ergäbe sich $(z + v)$ als sehr klein. Dies könnte man in erster Annäherung so ausdrücken, dass die sensibilisierende Wirkung der Silberkeime hauptsächlich daher herrührt, dass die Adsorptionswärme der bei der Lichtwirkung entstehenden Silberatome grösser ist, wenn diese an einen Silberkeim (Sublimationswärme) als wenn sie an das Bromsilber selbst angelagert erscheinen[1]. Man muss aber auch die Möglichkeit im Auge behalten, dass die benutzten Zahlenwerte auf den betrachteten Fall nicht in voller Schärfe anwendbar sind. Es dürfte dies besonders für den Wert der Kondensationswärme des Silberdampfes zu festem Silber gelten. Während diese Grösse für die Anlagerung einzelner Silberatome an kompakte Stücke metallischen Silbers gilt, dürften in unserem Fall, in dem es sich um Silberteilchen handelt, die nicht aus sehr viel Atomen bestehen, die Verhältnisse anders liegen, zumal auch noch die Struktur der Keime, die durch Elektronenaufnahme aus den Ag-Ionen des Gitters entstanden sind, möglicherweise von der des kompakten Silbers verschieden ist[2]. Es ist daher zu vermuten, dass bei der Kondensation der neu entstandenen Silberatome, die an den grösseren Partikeln unter Bildung von „atomar gelockerten" Teilchen sich vollzieht, nicht die ganze Sublimationswärme entbunden würde. Anstelle der 63 k cal. wäre somit in obige Gleichung ein kleinerer Wert einzusetzen, was eine mehr oder minder starke Erhöhung des $(z + v)$-Wertes zur Folge hätte.

Wurde nun zuerst der Fall des unmittelbaren Beginns der Lichtzersetzung des reinen $AgBr$, sodann der des photochemischen Abbaus

[1]) Vgl. auch die Diskussionsbemerkungen von F. Weigert und K. Fajans auf der Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft.

[2]) Abstand der Ag-Ionen im $AgBr$-Gitter ist $5{\cdot}78 \cdot 10^{-8}$ cm (R. B. Wilsey, loc. cit.), der der Ag-Atome im metallischen Silber $4{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$ cm (P. v. Groth, loc. cit.).

in einem, sehr weit fortgeschrittenen Stadium betrachtet, so ist leicht einzusehen, dass die Werte für den Energiebedarf des Primärprozesses in den zwischen diesen Grenzfällen liegenden Stadien auch zahlenmässig zwischen den beiden „Zersetzungswärmen" liegen werden. Thermochemisch gesprochen besagt dies, dass bei der Bildung ein-, zwei- und mehratomiger *Ag*-Teilchen die betreffenden Kondensationswärmen von kleineren Werten bis zu einem, für vielatomige Gebilde konstant werdenden Grenzwert ansteigen werden. Wären die betreffenden, in diesem Gebiet der nur aus wenig Atomen bestehenden Teilchen als Funktionen der Teilchengrösse und des Teilchenaufbaues auftretenden Kondensationswärmen insgesamt bekannt, so liessen sich die spektralen Empfindlichkeitsschwellen der einzelnen Entwicklungsstadien der Photobromide errechnen; hierbei wäre allerdings im Gegensatz zum Grenzfall des mit relativ grossen Silberpartikeln durchsetzten Präparates zu berücksichtigen, dass die dort für ein n- und ein $(n+1)$-atomiges Silberteilchen als identisch angesetzten Adsorptionswärmen an der *AgBr*-Oberfläche nicht mehr gleich gesetzt werden dürfen, sobald n klein ist. Somit ist mit fortschreitender Zersetzung des Bromsilbers ein Wandern der spektralen Empfindlichkeitsschwelle von einem kurzwelligen zu einem langwelligen Grenzwert zu erwarten[1]): in vorliegender Untersuchung wurde ersterer als zwischen 435 und 410 $\mu\mu$ (65—69 k cal.), letzterer als zwischen 620 und 560 $\mu\mu$ (46—49 k cal.) liegend befunden.

Die erörterte Herabsetzung der Zersetzungsenergie für keimhaltiges Bromsilber dürfte auch für thermische oder durch Reduktionsmittel verursachte Zersetzungen Gültigkeit haben, soweit es sich um heteropolare Salze handelt, die anfangs ein-, weiterhin mehratomige Zer-

[1]) Jeder Atomzahl der entstehenden Silberteilchen entspräche somit eine bestimmte Wellenlänge, unter deren Einfluss ihre Bildung noch erfolgt, andererseits ist auch beim Abbau gebildeter *Ag*-Teilchen, der als inverser Effekt (lichtelektrischer Effekt am Silberkeim) in weitgehend zersetzten Photochloriden offenbar einzutreten vermag, an eine gewisse „Angleichung" der restlich im Photohaloid verbleibenden Silberteilchen an die Farbe des bestrahlenden Lichtes zu denken, da jeder Grösse der kolloidalen *Ag*-Partikel auch eine bestimmte Färbung zukommt. Vgl. hierzu E. Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 58 (1911); F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **4**, 444 (1920); ferner ist hier der Herscheleffekt (Rückgang des latenten Bildes im roten Licht) sowie die Farbanpassung „Phototropie" der Silberhaloide zu erwähnen. Hierzu sind die Arbeiten zu erwähnen: O. Wiener, Ann. d. Phys. **55**, 225 (1895); Lüppo Cramer, Phot. Korr. 1910, S. 576; Das latente Bild, S. 44, Halle 1911; F. Weigert, Zusammenfassung in Die Naturwissenschaften **9**, 583 (1921); F. Weigert und Pohle, Zeitschr. f. Kolloidchemie **28**; 161 (1921); M. Volmer, Inaug.-Diss., Leipzig 1910; J. M. Eder, Handb. d. Photogr., Band I, 3. Teil 1912), S. 286.

setzungsprodukte bilden. Da aber im allgemeinen Reaktionen um so rascher verlaufen, je exothermer oder je weniger endotherm sie sind, so bietet sich hier eine Erklärung der „Autokatalyse“ durch Metallkeime, wie sie bei der Zersetzung von z. B. Ag_2O[1]) und $AgMnO_4$[2]) beobachtet wurde. Auch ist hier ein Hinweis auf die jüngst von M. Volmer[3]) geäusserte Ansicht über den Entwicklungsprozess geboten, nach der, abweichend von der Ostwaldschen Theorie, welche die intermediäre Bildung einer übersättigten *AgBr* Lösung und eine bevorzugte Silberabscheidung daraus an den Keimen annahm, eine unmittelbare „katalytische“ Beschleunigung der Reduktion der festen *AgBr*-Phase an den Keimstellen stattfinden soll. Diese „Katalyse“ dürfte auf dem höheren Oxydationspotential der Silberhaloide an den mit Keimen infizierten Stellen zusammenhängen, d. h. vom Standpunkt der obigen thermochemischen Betrachtungen davon herrühren, dass die Reduktion des Silberhaloides durch den Entwickler weniger Energie verbraucht, wenn die entstehenden Silberatome an bereits vorhandene Silberkeime sich anlagern können, als wenn es sich um die Reduktion des keimfreien Silberhaloids handelt.

III. Einschlägige Angaben der photochemischen und photographischen Literatur.

a) Lichtempfindlichkeit und Oberflächenbeschaffenheit.

Einige Angaben der einschlägigen Literatur seien hier noch erwähnt, die in unmittelbarem Zusammenhang mit vorliegender Arbeit stehen; die physikalischen Eigenschaftsänderungen, die entsprechend den erfolgenden Elektronenbewegungen an den belichteten Silberhaloiden auftreten, seien hierbei nicht erörtert.

Arbeiten, in denen in mehr oder minder bestimmter Weise von Elektronenübergängen als primärem Lichteffekt gesprochen wird, wurden bereits auf S. 280 zitiert.

Dass Zusammenhänge zwischen dem photochemischen Reaktionsmechanismus und dem spezifischen Aufbau des reagierenden Systems bestehen, ist in zahlreichen Arbeiten F. Weigerts[4]) betont: die Licht-Absorption und Emission sowie etwaige photochemische Vorgänge sind, so spricht sich der Verfasser aus, nur dann scharfen Spektrallinien zuzuordnen, wenn diese Prozesse sich in einzelnen Atomen abspielen,

---

[1]) E. H. Madsen, G. N. Lewis, loc. cit.
[2]) A. Sieverts und H. Teberath, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 463 (1920).
[3]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **20**, 189 (1921).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 357 (1917).

die sich gegenseitig nicht beeinflussen. In allen anderen „realen“ Fällen ist die spezifische Beschaffenheit von ausschlaggebendem Einfluss auf die Erregbarkeit der Oszillatoren, was sich im Auftreten neuer Absorptionsbanden und in deren Verwaschung kenntlich machen wird. Auch ist eine Modifikation des photochemischen Reaktionsmechanismus durch Anlagerung optischer Sensibilisatoren, gewisser Gase usw. an das lichtempfindliche System in diesen Arbeiten als möglich erwähnt; für die Silberhaloidzersetzung wird eine Differenzierung der Vorgänge an der Oberfläche und im Innern des Kornes postuliert, eine Forderung, die, wenn auch in anderer Weise, auch von Lüppo Cramer auf Grund chemischer Untersuchungen des latenten Bildes aufgestellt wird.

Auf Beziehungen zwischen der Lichtempfindlichkeit von *AgCl* und der verschiedenen „Gitterstruktur“ der einzelnen Fällungen wird in einer kurzen Arbeit von A. Steigmann[1]) hingewiesen; freilich kann man sich auf Grund der hier geschilderten Untersuchungsergebnisse der dort entwickelten Ansicht nicht im einzelnen anschliessen.

Allgemeine Theorien über die Wirkungsweise der optischen Sensibilisierung des *AgBr* durch organische Farbstoffe sprechen von Schwingungen der *AgBr*-Moleküle, die durch die Eigenschwingungen der Sensibilisatoren angeregt werden usw. —

Die Angaben der photographischen Literatur[2]) über die spektrale Empfindlichkeit von *AgBr*-Emulsionen lassen zwar offensichtlich einen gewissen Parallelismus mit den hier erzielten Ergebnissen, die das bindemittelfreie Silberhaloid betreffen, erkennen, jedoch sind, der verschiedenen Natur dieser Schichten entsprechend, naturgemäss auch gewisse Abweichungen zu konstatieren. Während ferner aus theoretischen Erwägungen heraus hier die ungefähren Schwellenwerte der spektralen Empfindlichkeiten ermittelt wurden, handelt es sich bei vielen, mehr die praktische Anwendbarkeit betreffenden Untersuchungen um Angaben über das Maximum der spektralen Empfindlichkeit, welches als Schwärzungsmaximum der mit dem Spektrum belichteten, entwickelten Platte definiert wird. Somit ist es nicht, wie in dieser Arbeit, die sichtbare Schwärzung, sondern das latente Bild, dessen Entstehung verfolgt wird, wobei unter anderem komplizierende Einflüsse des Entwicklungsprozesses die primären Erscheinungen verschleiern könnten.

---

[1]) Zeitschr. f. Kolloidchemie **27**, 145 (1921).

[2]) Wenn nicht anders bemerkt, sind die folgenden Angaben J. M. Eder, Ausführl. Handb. d. Photographie, I. Band, 3. Teil, Kapitel 11, S. 242 ff. (1912) entnommen.

Dem adsorbat- und keimfreien $AgBr$ am nächsten scheinen bezüglich ihrer spektralen Empfindlichkeit die nicht der „Reifung“ unterworfenen Kollodiumemulsionen zu stehen: ihr Empfindlichkeitsmaximum liegt bei etwa 430 $\mu\mu$. Das Vorrücken des Empfindlichkeitsbereiches nach Rot hin im Laufe der Belichtung wird bei der Silberkeimwirkung besprochen werden.

b) Sensibilisierung mit Silbernitrat.

Nach H. Vogels[1]) Angaben erfolgt durch überschüssige $AgNO_3$-Lösung keine Farbsensibilisierung des Bromsilbers; J. M. Eder[2]) konstatiert jedoch nach dem Baden einer Bromsilbergelatineplatte nicht nur Erhöhung der allgemeinen Empfindlichkeit gegen weisses Licht, sondern auch Vorrücken der Spektralempfindlichkeit gegen Rot zu. Allerdings wird hierbei an der entwickelten Platte kein Auftreten eines neuen Empfindlichkeitsmaximums beobachtet, wie es z. B. bei der optischen Farbstoffsensibilisierung auftritt, ein Umstand, der vielleicht Vogels Befund erklärt.

Am AgJ stellte E. Lehmann[3]) eingehende Untersuchungen an über Verschiebungen des spektralen Empfindlichkeitsmaximums, die nach dem Baden der Schicht in verschiedenen Lösungen, bei der Verwendung verschiedener Bindemittel usw. auftraten. Er fand eine, wenn auch geringe Verschiebung des Maximums von Jodsilberkollodium zu kleinen Wellenlängen, wenn einmal $AgNO_3$-Überschuss (429·5 $\mu\mu$), das andere Mal KJ-Überschuss angewandt wurde (422 $\mu\mu$). Da die Lage der Maxima auch von der Intensitätsverteilung des einwirkenden Lichtes abhängt, ist ein genauerer Vergleich mit der Verschiebung der Empfindlichkeitsschwellen nicht angebracht und nur die qualitative Übereinstimmung im Sinne der Verschiebungsrichtung von Interesse. Differenzen, die Lehmann in der gleichen Arbeit zwischen der Lage des Absorptionsmaximums einerseits, des Empfindlichkeitsmaximums andererseits, besonders bei Platten mit Gelatine und Gummi als Bindemittel, feststellt, dürften daher rühren, dass die Lage des Absorptionsmaximums von tieferen Schichten des Silberhaloidkornes abhängen wird, während für das Empfindlichkeitsmaximum lediglich die Absorption in der molekularen „Rindenschicht“ massgebend ist. Lehmann weist auf die Möglichkeit des Bestehens einer organischen Verbindung

---

1) Handb. d. Photographie, 1. Teil: Photochemie, S. 162 (1890).

2) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien (1884).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 89 (1908).

zwischen Bindemittel und *AgJ*-Korn hin, deren Zersetzung der eigentliche photochemische Vorgang sei.

c) Hydroxydkörper und analoge Fälle.

Es läge hier ein Analogiefall zum „Hydroxydkörper" vor, der in vorliegender Arbeit als ein Präparat mit spezifischer, infolge Oberflächenveränderungen erzeugter spektraler Empfindlichkeit erkannt wurde: in beiden Fällen wäre es die Entstehung eines Silbersalzes mit einem, in anderer Weise zur Elektronenabgabe anregbaren Anion, welches die Sensibilisierung verursacht. Während, wie erwähnt, Kollodium, das leicht durch Auswaschen vom *AgBr* sich wieder trennen lässt, die Entstehung solcher Anlagerungsverbindungen am wenigsten zu verursachen scheint, ist bei der Gelatine, die am Plattenkorn adsorbiert und hartnäckig festgehalten wird[1]), eine starke Affinität zur Silberhaloidoberfläche anzunehmen; es zeigt sich dies auch darin, dass die in Kollodiumschichten das Plattenkorn leicht anfärbenden Farbstoffe in Gelatineschichten das offenbar schutzkolloidartig umhüllte Bromsilber[2]) nur langsam und unvollkommen sensibilisieren. Dieser Befund ist nicht verwunderlich, da die als Eiweisskörper in höherem Mass als Kollodium zur Salzbildung befähigte Gelatine Anlagerungen zu vollziehen vermag, die sich in Verschiebungen der Empfindlichkeitsmaxima ihrer Emulsionen nach Rot zu gegenüber der Lage der Maxima der Kollodiumemulsionen kenntlich macht. Daneben ist natürlich auch, ähnlich wie bei $AgNO_3$-Lösung, an einen „chemisch sensibilisierenden", d. h. brombindenden Einfluss der Gelatine zu denken[3]); ist ja die Wegnahme des abgespaltenen Halogens offenbar eine Vorbedingung zur Erzeugung des dunkelbeständigen, latenten Bildes; zu den Kollodiumschichten ist daher stets die Zufügung brombindender Substanzen, wie $AgNO_3$-Lösung, Tannin, KNO_2 usw. üblich.

Mit der Annahme einer Bildung von Farbstoffsilberverbindungen an der Bromsilberoberfläche lässt sich auch das in der photographischen Praxis gehandhabte Verfahren, die Platten vor dem „Anfärben" in $AgNO_3$-Lösung zu baden, vereinbaren, zumal für diese Verbindungen im isolierten Zustand, so z. B. für Eosinsilber und Silberalbuminat Lichtzersetzlichkeit in ihrem Absorptionsgebiet nachgewiesen wurde[4]).

---

[1]) G. Quincke, Ann. d. Physik **11**, 1110 (1903).

[2]) Vgl. auch F. Stevenson, Zeitschr. f. Kolloidchemie **10**, 249 (1912).

[3]) H. Vogel, Handb. d. Photographie, 1. Teil, S. 199 (1890); R. Abegg und Cl. Immerwahr, Wien. Akad. Ber. **109**, 974 (1900).

[4]) H. Vogel, Handb. d. Photogr., 1. Teil, S. 193 (1890); J. Plotnikow, Allgem. Photochemie, S. 344 (1920).

Vor allem die „lichtunechten“ (im Licht oxydablen) Farbstoffe, d. h. solche, deren schwingungsfähige Elektronen anscheinend leicht die Addition des elektronenaffinen Sauerstoffs herbeiführen, zeigen auch gutes Sensibilisierungsvermögen[1]; als elektronenaffine Akzeptoren fungieren dann offenbar die Silberionen.

F. Weigert[2] hat den Nachweis erbracht, dass bei den mit organischen Silbersalzen imprägnierten Silberhaloidschichten der photochemische Prozess in der Zersetzung dieser Salze besteht. Bei vielen empirischen Verfahren der photographischen Technik scheint es sich um die Erzeugung von Adsorptionsverbindungen auf dem Plattenkorn, vor allem um Darstellung von Hydroxydkörpern zu handeln, die ja bis ins Infrarot hinein empfindlich sind. Allem Anschein nach liegt ein derartig infolge oberflächlicher Hydrolyse sensibilisiertes Produkt in der von Stas[3] beschriebenen fünften seiner $AgBr$-Modifikationen vor. Das zu seiner Darstellung angegebene Verfahren läuft darauf hinaus, dass durch Zusammengiessen siedender NH_4Br- und $AgNO_3$-Lösung und tagelanges Kochen unter fortgesetzter Erneuerung des Wassers offenbar Hydrolyse und Bildung einer Oxydschicht an der Oberfläche der Niederschlagsteilchen eintritt; das Auftreten von Farbänderungen des Niederschlags während dieser Prozedur (im Dunkeln) stützt diese Ansicht. Die so gebildeten Präparate seien „die lichtempfindlichsten, die man kennt. Es genügt, sie im Glaskolben zwei oder drei Sekunden in der blassblauen Flamme eines Bunsenbrenners zu sieden, um sie zu schwärzen“. Berührung mit konzentrierter NH_4Br-Lösung soll unter Rückgang der Verfärbung das Ausgangsprodukt regenerieren, was sich durch Austauschadsorption erklären lässt.

In ähnlichem Sinne berichtet Monckhoven[4] von der Bildung einer grünlichen $AgBr$-Modifikation mittels längerer Behandlung des gewöhnlichen $AgBr$ mit Ammoniak; auch Eder[5] unterscheidet zwei Arten: eine „pulverige“ und eine „körnige“; letztere entsteht aus ersterer durch längeres Erwärmen in Gelatineemulsion, gleichfalls unter Änderung des Farbtons von gelblichrot nach blau (in der Durchsicht). Abney spricht von zwei „Molekülsorten“ des $AgBr$ und AgJ: „gewöhnlich sind beide Salze gelb, somit für blaue Strahlen am emp-

[1] J. M. Eder, Handb. d. Photogr., I. Bd., 3. Teil, S. 272; W. Nernst, Theoret. Chemie, S. 874 (1921).
[2] Situngsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. Berlin 641 (1921).
[3] Zitiert nach H. Vogel: Handb. d. Photogr., 1. Teil, S. 158f. (1890).
[4] Zitiert nach H. Vogel: Handb. d. Photogr., 1. Teil, S. 162 (1890).
[5] Handb. d. Photogr., 1. Bd., 3. Teil, S. 254 (1912).

findlichsten; es können aber auch Bromsilberkollodiumemulsionen hergestellt werden, die für Rot, ja für Ultrarot empfindlich sind, diese lassen Blau durchfallen und erscheinen grünlich". Das Abneysche[1]) von Ritz[2]) verbesserte Verfahren zur Herstellung der rot- bzw. infrarotempfindlichen Schichten besteht darin, dass aus Alkohol oder Wasser gefälltes, gewaschenes *AgBr* in reinem Wasser oder nach Zusatz von etwas $AgNO_3$ einige Minuten erhitzt und dann in Gelatine emulgiert wird. Die Bemerkung von Ritz, dass Erwärmung stets die Empfindlichkeit der Emulsion gegen längerwellige Strahlen steigert, ob nun Silbernitrat oder Bromid im Überschuss vorhanden sind, dass aber im ersteren Fall der Effekt schärfer ist und auch (bei grossem $AgNO_3$-Überschuss: 1 g auf 5 g *AgBr*) bereits in der Kälte eintritt, beweist, dass die Bildung der infrarotempfindlichen Schichten auf Darstellung der beiden, hier als besonders lichtempfindlich erkannten Produkte, nämlich des Silber- und des Hydroxydkörpers hinausläuft. Einstündiges Digerieren der Emulsion bei 100° C., 24stündiges bei 40° C. oder zweimaliges Erwärmen des *AgBr* in Wasser, darauf Auswaschen in $AgNO_3$-Lösung und Emulgieren in Gelatine ergibt Platten, die vom Blau bis etwa 1400 μ im Infrarot[3]) des Nernstlampenspektrums sich schwärzen.

Auch das lang fortgesetzte Behandeln der Emulsionen mit verdünnter Ammoniaklösung in der Wärme führt offenbar zur oberflächlichen Bildung von Hydroxydkörpern: hierfür spricht die zugleich mit dieser Prozedur auftretende Verschiebung der spektralen Empfindlichkeitsschwelle nach Rot zu anstelle des jähen Empfindlichkeitsabfalls der ungereiften, kurz belichteten Platte im Blaugrün. Je länger die Reifung dauert, um so mehr verflacht sich die Kurve der Schwärzungsintensitäten im Spektrum: sie rückt bis zur *D*-Linie und darüber hinaus ins langwellige Gebiet vor[4]); naturgemäss verschiebt sich mit der Empfindlichkeitsschwelle auch das Maximum von etwa $\lambda = 450\ \mu\mu$ bei ungereifter *AgBr*-Gelatine deutlich ins Grün hin für lang gereifte Platten.

---

[1]) J. M. Eder, loc. cit.

[2]) Compt. rend. **148**, 167 (1916).

[3]) Das in vorliegender Arbeit untersuchte Gebiet hatte 620 $\mu\mu$ als langwellige Grenze; höchstwahrscheinlich (S. 312, Anmerkung 2) liegt die spektrale Empfindlichkeitsschwelle der Silber- und Hydroxydkörper bei noch viel grösseren λ im Infrarot.

[4]) Die allgemeine, infolge der Reifung für das ganze Empfindlichkeitsgebiet der Platte erzielte Empfindlichkeitssteigerung dürfte in anderen, in der Art der photographischen Schicht begründeten Verhältnissen statistischer Natur (Kornvergrösserung) ihre Erklärung finden.

d) **Feuchtigkeitseinfluss.**

Der bestimmende Einfluss der Feuchtigkeit auf die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide wird in der Literatur vielfach betont, zum Teil auch am bindemittelfreien Material studiert. Da die völlig trockenen Körper angeblich gar keine oder nur sehr schwache Verfärbung bei Bestrahlungen aufweisen, welche die feuchten Präparate in kurzer Zeit schwärzen und da ferner die Schwärzungsprodukte in manchen Fällen Silberoxydgehalt aufweisen, so definierten einzelne Autoren, — in dieser Allgemeinheit sicher unberechtigterweise — den ganzen photochemischen Prozess als eine Oxydation der Silberhaloide zu Oxydverbindungen. V. Meyer[1]), Spiller[1]), Link[1]) und Fischer[1]) konstatieren hohe Empfindlichkeitssteigerung der Silberhaloide infolge adhärierender Feuchtigkeit; nach Carey Lea[1]) soll diese vom *AgCl* erst kurz unter dem Schmelzpunkt zu entfernen sein. Nach den in diesem Zusammenhang wichtigen Versuchen B. Bakers[2]) wirken stärkste Trocknung und Evakuieren des Reaktionsraumes völlig hemmend auf den Lichtzersetzungsprozess; *AgCl* soll in diesem Zustand trotz der Anwesenheit metallischen Quecksilbers, das als Chlorakzeptor wirken würde, jahrelang im Sonnenlicht weiss bleiben. Auch in H_2- und N_2-Atmosphäre soll die Verfärbung des trocknen *AgCl* unterbleiben, ebenso, wenn es unter völlig wasser- und sauerstofffreien Flüssigkeiten wie CCl_4 belichtet wird; beim Eindringen minimaler Feuchtigkeitsspuren schwärzt es sich sogleich. C. Abney[3]) bestätigt dies nur zum Teil — er gibt an, dass Quecksilber, zu dem trocknen unempfindlichen *AgCl* ins Vakuum verbracht, dessen Verfärbung alsbald einleitet. In Versuchen von R. Abegg[4]) verfärbten sich *AgCl* und *AgBr*, im Kathodenstrahlvakuum getrocknet, deutlich im Licht, freilich nur geringfügig. Auch die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche haben beim *AgBr* keine völlige Unempfindlichkeit im trockenen Zustand ergeben; nach H. Vogel soll auch völlig trockenes *AgCl* etwas lichtempfindlich sein. Die Vertreter der „Oxydationstheorie“, so vor allem Bibra[5]), Meldola[6]), Hunt[7]), Richardson[8]), Hodgkinson[9]), gründeten, wie oben erwähnt,

---

1) Literaturangaben hierzu: J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, S. 340 (1920).
2) Chem. News **63**, 244 (1891); Journ. Chem Soc. **61**, 728 (1892).
3) Zitiert nach H. Vogel, Handb. d. Photogr., 1. Teil, S. 154 (1890).
4) Ann. d. Physik **62**, 425 (1897).
5) Journ. f. prakt. Chemie **12**, 39 (1875).
6) The Chemestry of Photogr., S. 54 (1891).
7) Researches of Light (1854).
8) Eders Jahrb., S. 302 (1892).
9) Chem.-Ztg. **11**, S. 216.

auf diese Erscheinungen eine umfassende Hypothese der Lichtoxydation der Silberhaloide. Dazu kam noch der analytische Nachweis von Oxydverbindungen: nach Baker reagiert eine Lösung des Schwärzungsproduktes in konzentrierter KCl-Lösung alkalisch, nach Untersuchungen von W. Haas[1]) und K. Heydenreich[2]) enthält das unter alkalischen Medien bestrahlte $AgBr$ auch Ag_2O. Vielleicht sind hier auch die Versuche von H. Scholl[3]) zu erwähnen, nach denen die im Licht erfolgende Zerstäubung des AgJ nicht in einer H_2-, wohl aber in einer O_2-Atmosphäre vor sich geht; endlich sei noch an den, analog einer Belichtung wirkenden Einfluss von O_3 und H_2O_2 auf die photographische Platte erinnert.

Grösstenteils dürfte es sich bei diesen Erscheinungen um sekundäre, dem primären Zersetzungsprozess folgende Reaktionen des entstandenen Halogens, also um „chemische Sensibilisierung" handeln. Mutmassliche Gründe hierfür wurden bereits (vgl. S. 305) erwähnt, sie dürften auch Bakers Ergebnisse erklären. Die chemische Sensibilisierung bestünde in diesem Falle darin, dass die adhärierende Feuchtigkeit mit den im photochemischen Primärprozess entstandenen Cl-Atomen, die noch am $AgCl$ adsorbiert sind, unter Bildung von HCl und O_2 im Licht reagiert[4]) und so Rückreaktionen zwischen Ag und Cl unterbindet. Dass verhältnismässig grosse Kräfte die Adsorption der primär entstandenen Halogenatome am intakt gebliebenen Silberhaloid aufrecht erhalten, zeigen die Untersuchungen von P. P. Koch und F. Schrader[5]), bei denen belichtete, im Schwebekondensator beobachtete Silberhaloidkörnchen bei Bestrahlungen selbst mit einigen Millionen Meterkerzensekunden weder Ladungs- noch Massenänderungen aufwiesen.

Die „Losreissung" von Cl- und Br-Atomen vom Silberhaloid dürfte offenbar durch deren sekundären Umsatz mit Feuchtigkeit ermöglicht sein[6]), während dies für J-Atome nicht der Fall zu sein scheint, zumal Bildung von HJ im Licht aus H_2O und J_2 noch nicht nachgewiesen wurde[7]). So dürfte es sich erklären, dass das feuchte, ohne

[1]) Diss. München (Techn. Hochsch. 1912).

[2]) Diss. München (Techn. Hochsch.) Hildesheim 1911.

[3]) Ann. d. Physik **304**, 149 (1899).

[4]) Richardson, Chem. News **63**, 244 (1891); H. Vogel, Handb. d. Photogr., 1. Bd., S. 171 (1890): $AgCl$ und $AgBr$ unter H_2O belichtet bilden HCl bzw. HBr, AgJ aber keinen HJ.

[5]) Zeitschr. f. Physik **6**, 127 (1921).

[6]) Vgl. analoge Verhältnisse bei der Lichtzersetzung von ZnS: P. Lenard, Ann. d. Physik **68**, 553 (1922).

[7]) Im Gegenteil zersetzt sich HJ im Licht des sichtbaren Spektrums, während HCl und HBr erst im Ultraviolett sich zersetzen.

wirksame Jodakzeptoren belichtete *AgJ* die gleiche scheinbar völlige Unempfindlichkeit wie völlig trocknes *AgCl* und *AgBr* zeigt.

Neben dieser chemisch sensibilisierenden Wirkung können unter Umständen die erwähnten Stoffe infolge von Veränderungen der Silberhaloidoberfläche auch den Primärprozess beeinflussen: dies wurde in vorliegender Arbeit bei der Einwirkung von Feuchtigkeit in der Wärme nachgewiesen und scheint auch für den Fall der Ozon- und Wasserstoffsuperoxydwirkung zuzutreffen.

e) Silberkeimwirkung.

Es seien noch einige prägnante Beispiele der Silberkeimwirkung angeführt. Erwähnt wurde bereits die Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit der photographischen Platte mit fortschreitender Belichtungsdauer (und damit parallel gehender Keimbildung). Becquerel[1] unterscheidet „erregende" und „fortsetzende" Strahlen. Eder konstatiert, dass nach kurzer Vorbelichtung die Silberhaloide gegen längerwellige Strahlung ansprechen als ohne eine solche. Es tritt dann ein neues Maximum der Lichtwirkung bei etwa 560 $\mu\mu$[2]) auf; das grau bis violett gefärbte Photohaloid absorbiert nun auch im Gelb und Rot, die vom unbelichteten Präparat durchgelassen werden. Je nach Dauer der Vorbelichtung und Grad der Anfangszersetzung kommt das neue Maximum weiter ins Grün bis 550 und 540 $\mu\mu$ zu liegen, während eine schwächere Wirkung bis etwa 680 $\mu\mu$ reichen soll. Zusammenfassend bemerkt Eder, dass kolloidal verteiltes, das Silberhaloid „anfärbendes" Silber einen „panchromatischen" Sensibilisator darstellt – das Optimum der Wirkung soll bei etwa 0·1% Gehalt an *Ag* liegen. Auch „synthetische", auf rein chemischem Wege erhaltene Photohaloide, die von Carey Lea und Lüppo Cramer zum Gegenstand interessanter Untersuchungen gemacht wurden, zeigen diese spektrale Sensibilisierung und zugleich die dem keimfreien Silberhaloid fehlende Entwickelbarkeit. Obgleich dies die Ergebnisse von Untersuchungen an bindemittelhaltigen Emulsionen sind, zeigt sich doch, dass die an den Photohaloiden beobachteten Spektralempfindlichkeiten sich mit dem Bereich 560—620 $\mu\mu$ gut decken, innerhalb dessen die Empfindlichkeitsschwelle des keimhaltigen, bindemittelfreien Bromsilbers ge-

---

[1]) Vgl. hierzu: Eders Handb., 1. Bd., 3. Teil, S. 313f.

[2]) Das beim anfänglichen Belichten sich ausbildende Empfindlichkeitsmaximum der betreffenden Platte liegt etwa bei $\lambda = 450\ \mu\mu$.

mäss vorliegender Arbeit liegt[1]). Es erscheint nicht als unmöglich, auf Grund der im thermochemischen Abschnitt entwickelten Betrachtungen sowie im Anschluss an die experimentellen Ergebnisse von Lüppo Cramer und besonders von F. Weigert gewisse Anschauungen darüber zu entwickeln, auf welche Weise die oft beobachtete Farbanpassung der Photohaloide an die Farbe des bestrahlenden Lichtes zustandekommt.

Dass in heteropolaren Kristallgittern in der Nachbarschaft eingelagerter Metallkeime eine Lockerung der Elektronen zu erfolgen vermag, geht unter anderem auch aus Untersuchungen hervor, welche eine erhebliche Verstärkung der Elektronenleitfähigkeit heteropolarer Salze ($NaCl$), welche bei deren Belichtung auftritt, erweisen, sobald Metallkeime in diesen Salzen eingelagert sind. Auch gewisse Züge im Verhalten der Erdalkali- und Zinksulfidphosphore, die in eingehendster Weise von P. Lenard[2]) und seinen Schülern untersucht wurden, deuten auf verwandte Erscheinungen hin, wenn auch eine restlose Analogie zwischen beiden Prozessen nicht zu bestehen scheint[3]).

D. Rückblick und Zusammenfassung.

Die Lichtzersetzung des Bromsilbers wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren untersucht und auf Grund der Quantentheorie und der neueren Anschauungen über die Kristallstruktur in ihrem Mechanismus zu deuten versucht.

Als Arbeitshypothese diente die von K. Fajans ausgesprochene Ansicht, dass der primäre, im Ionengitter des $AgBr$ erfolgende photochemische Vorgang im Übergang eines Elektrons von einem Brom- zu einem Silberion unter Bildung von Brom- und Silberatomen besteht. Jede Veränderung der normalen elektrischen Gitterkräfte muss demnach den erwähnten Elektronenübergang und damit auch die photochemische Empfindlichkeit des Bromsilbers in mehr oder minder starkem Masse beeinflussen. Nach Ansicht und orientierenden Versuchen von K. Fajans und K. v. Beckerath liegen im Falle der, in bezug auf ihre Lichtempfindlichkeit stark verschiedenen Präparate des

---

1) Vgl. J. M. Eder, Ausführl. Handb. d. Photogr., 1. Bd., 2. Teil, S. 243f.; 3. Teil, S. 287f. (1906). Es findet sich dort auch eine wertvolle Zusammenstellung der bis 1905 vorliegenden einschlägigen Literatur, weitere Angaben bietet Gmelin Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. V, Abtlg. 2, S. 1414 (1915) und R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie (Leipzig 1908); E. Baur, Bd. II (1), S. 667 u. 676f.

2) Vgl. z. B. Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore im Lichte I—IV (Heidelb. Ber. 1917), 5. u. 7. Abhandl. (1918), 8. u. 11. Abhandl.

3) P. Lenard, Ann. d. Physik. 68, 553 (1922).

mit überschüssigen Ag-Ionen einerseits, mit überschüssigen Br-Ionen andererseits bedeckten Bromsilbers Beispiele dieser Art vor.

1. Zur Stütze und zum Ausbau dieser Vorstellungen wurde das photochemische Verhalten von Bromsilberpräparaten untersucht, deren Oberflächenbeschaffenheit durch Adsorption bestimmter Stoffe in verschiedener Weise beeinflusst war. Es erwies sich als nötig, die folgenden zwei Faktoren, auf welche eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit im allgemeinen zurückgeführt wird, scharf voneinander zu trennen:

a) Die chemische Sensibilisierung, welche im Falle des $AgBr$ darauf beruht, dass das beim Zersetzungsvorgang entstehende Brom von Akzeptoren gebunden und dadurch an Rückreaktionen mit dem gebildeten Silber gehindert wird; es handelt sich also um einen sekundären, rein chemischen Prozess, der zwar für die Dunkelbeständigkeit der Produkte der Zersetzung und dadurch für deren quantitativen Verlauf ausschlaggebend ist, auf den Ablauf des primären Elektronenübergangs im Gitter aber keinen Einfluss ausüben kann.

b) Die optische oder spektrale Sensibilisierung, herrührend vom Einfluss von Stoffen, die an die Oberfläche des Silberhaloidteilchens angelagert werden, dadurch die Gitterkräfte an den betreffenden Stellen und somit auch die von der Strahlung zum Ablauf des einzelnen Elektronenübergangs zu leistende Arbeit der Grösse nach verändern. Auf Grund der Einsteinschen Quantenbeziehung müssten sich danach Verschiedenheiten in den $h\nu$-Werten des Lichtes nachweisen lassen, welche eben noch im jeweiligen Falle die Zersetzung herbeizuführen vermögen, d. h. in einer Verschiebung der unteren Schwelle der spektralen Empfindlichkeit der einzelnen Präparate.

2. Die experimentelle Untersuchung betraf ausschliesslich die Frage nach der spektralen Empfindlichkeit einiger, durch ihre Oberflächenbeschaffenheit sich unterscheidenden $AgBr$-Präparate. In allen Fällen wurden zwecks Unterbindung der Wiedervereinigung des entstehenden Silbers und Broms geeignete Bromakzeptoren als chemische Sensibilisatoren angewendet, was auch stets zur Herbeiführung einwandfrei erkennbarer Verfärbungen dienlich war.

3. Folgende Präparate kamen zur Anwendung:

a) Reines, von Adsorbaten und Feuchtigkeit freies $AgBr$, gewonnen durch Trocknen bei höherer Temperatur im Hochvakuum einerseits von $AgBr$-Kristallen, andererseits von bromiertem Silberblech. Als Bromakzeptor diente hier Quecksilberdampf. Die spektrale Empfindlichkeitsschwelle dieser Präparate ergab sich als zwischen 435 und 410 $\mu\mu$ liegend.

b) Bromsilber unter überschüssiger $AgNO_3$-Lösung, das als mit

Silberionen bedecktes Bromsilber (Silberkörper) anzusprechen ist: seine Empfindlichkeitsschwelle liegt bei $\lambda > 620\ \mu\mu$, vermutlich im Infrarot, als Bromakzeptor diente hier die $AgNO_3$-Lösung selbst. Dass bei diesem Präparat bereits im roten Licht eine Zersetzung des *AgBr* stattfindet, konnte ausser durch seine Verfärbung auch durch direkten Nachweis der Brombildung bewiesen werden. Die nachgewiesene, gegenüber dem reinen *AgBr* starke spektrale Sensibilisierung wird darauf zurückgeführt, dass die adsorbierten Silberionen aus elektrostatischen Gründen wirksamere Elektronenakzeptoren sind als *Ag*-Ionen einer reinen *AgBr*-Oberfläche.

c) Bromsilber unter saurer Lösung von *KBr*; hier liegt eine Bedeckung des *AgBr* durch überschüssige Bromionen (Bromkörper) vor, wobei diese allem Anschein nach auch H^+-Ionen adsorbieren, so dass man von einer Bedeckung mit *HBr* sprechen darf. Die Empfindlichkeitsschwelle lag hier zwischen 435 und 410 $\mu\mu$, ebenso wie die des reinen *AgBr*; dies spricht dafür, dass die entstandene Adsorptionsschicht von *HBr* (welches für sich allein nur durch grössere $h\nu$ zersetzt wird) von keinem wesentlichen Einfluss auf den Primärprozess in der Oberflächenschicht des Bromsilbers ist. Bromakzeptoren waren hier schweflige Säure und Phenylpropiolsäure.

d) Aus Bromsilber unter alkalischen Lösungen entsteht infolge von Adsorption von $(OH)^-$-Ionen an der Oberfläche insofern ein anderes lichtempfindliches System, als hier das zum Silberion übertretende Elektron nicht von einem Bromion, sondern von einem anderen Anion (OH^- bzw. O^{--}) abgegeben wird. Die Zersetzungsschwelle liegt bei $\lambda > 620\ \mu\mu$, vermutlich im Infrarot. Die gegenüber reinem *AgBr* starke spektrale Sensibilisierung ist, wie besondere Versuche zeigten, auf die primäre Zersetzung einer Oberflächenschicht des spektral empfindlicheren Ag_2O zurückzuführen. Dementsprechend war hier trotz Verfärbung der Präparate im roten Licht keine Bromabspaltung nachweisbar.

Im Anschluss daran angestellte Versuche ergaben, dass der oft betonte, sensibilisierende Einfluss der Feuchtigkeit auf die Bromsilberzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht einer spektralen Sensibilisierung zuzuschreiben ist, sondern auf chemische Sensibilisierung, (in diesem Fall wahrscheinlich eine sekundär erfolgende Lichtreaktion der entstandenen Bromatome mit der Feuchtigkeit) zurückzuführen ist; nur bei Einwirkung der Feuchtigkeit auf das *AgBr* in der Wärme (etwa oberhalb 80° C.) tritt auch spektrale Sensibilisierung ein, was eine erfolgte Modifizierung der *AgBr*-Oberfläche, vermutlich Hydrolyse und Bildung des Hydroxydkörpers, beweist.

e) Für Präparate, in denen durch irgendwelche Zersetzungsvorgänge Silberkeime entstanden sind, liegt die Empfindlichkeitsschwelle für die Zersetzung des *AgBr*, gleichgültig, ob als Ausgangsprodukte reines *AgBr*, Silber-, Brom- oder Hydroxydkörper gedient hatten, zwischen 620 und 560 $\mu\mu$.

4. Im Einklang mit der unter 1. gekennzeichneten Auffassung des Primärvorganges bei der photochemischen Bromsilberzersetzung wurde somit eine spektrale Sensibilisierung (Verschiebung zu längeren λ) durch Schaffung von Systemen an der Oberfläche des Bromsilbers erhalten, bei denen a) das Elektron von stärkeren Kräften in die Endlage gezogen wird (Silberkörper), b) in seiner Anfangslage weniger fest gebunden erscheint (Hydroxydkörper), c) diese beiden Einflüsse zusammenwirken (Silberkeimwirkung).

5. Die ermittelten Werte für die Empfindlichkeitsschwellen wurden mit thermochemischen Daten verglichen, wobei sich unter anderen eine Deutung der Silberkeimwirkung ergab.

6. Es wird erörtert, dass gewisse, in der Praxis der photographischen Technik empirisch angewendete Verfahren anscheinend auf eine Erhöhung der spektralen Empfindlichkeit der Emulsionen mittels ähnlicher Modifizierungen des *AgBr*-Korns der Platte hinauslaufen, wie sie hier behandelt wurden, namentlich auf Bildung von Silber- und Hydroxydkörpern. Im grossen Ganzen zeigen sich die hier an bindemittelfreien Präparaten gemachten Feststellungen auch durch die Eigenschaften der Emulsionen als bestätigt, wenn auch Komplikationen infolge der Anwesenheit des Bindemittels bisweilen vorzuliegen scheinen.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich dem Gefühl meiner aufrichtigen Dankbarkeit gegenüber meinen hochverehrten Lehrern Ausdruck verleihen.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter danke ich verbindlichst für das mir während meines Studiums stets entgegengebrachte Wohlwollen. Herrn Prof. Dr. K. Fajans bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und für Rat und Hilfe, die er mir jederzeit in liebenswürdigster Weise erteilt hat.

Fernerhin danke ich Herrn Privatdozenten Dr. K. F. Herzfeld für manche freundliche Ratschläge und das dieser Arbeit geschenkte Interesse.

München, Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wissensch.
Physik.-chem. Abteilung.

Anhang:

Eine elektrostatische Überschlagsrechnung zur obigen Arbeit.

Von

K. F. Herzfeld.

(Eingegangen am 13. 12. 22.)

Wenn man den Einfluss berechnen will, den die Umgebung auf die Arbeit hat, die zur Überführung eines Elektrons von einem negativen Bromion zu einem positiven Silberion im Bromsilberkristall nötig ist, so muss man einige Annahmen machen, die in folgendem Arbeitsvorgang zum Ausdruck kommen.

I. Man denke sich das aufnehmende Silberion aus seiner Stelle im Gitter entfernt und ins Unendliche gebracht, während alle anderen Ionen festgehalten werden. Die Arbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Erstens aus der Arbeit V_1, die nötig wäre, wenn alle Ionen, auch das betrachtete, blosse geladene Punkte wären, zweitens aus der Arbeit A_1, die davon herrührt, dass die Ionen kompliziertere Gebilde sind.

II. Man denke sich auch das Bromion, das das Elektron abgeben soll, von seinem Ort ins Unendliche verbracht, wobei wieder die Arbeit aus den Teilen V_2 für ein Punktgitter (wobei zu berücksichtigen ist, dass die Stelle des Silberions leer ist) und der Ergänzung A_2 besteht.

III. Im Unendlichen führe man das Elektron vom Bromion zum Silberion über, verwandelt dadurch das erste in ein freies Bromatom, das zweite in ein freies Silberatom und leistet dabei $E - J$, die Differenz der Elektronenaffinitäten.

IV. Man führt das Silberatom an den Platz, an dem früher das Silberion gesessen hat und gewinnt dabei die Arbeit A_1' (die für

punktförmige Gebilde null wäre, da die Gesamtladung des Atoms null ist).

V. Man führt das Bromatom an den Platz des Bromions unter Gewinn der entsprechenden Arbeit A_2'.

Wir machen nun die Annahme

$$A_1 + A_2 = A_1' + A_2'.$$

so dass die Gesamtarbeit

$$E - J + V_1 + V_2$$

wird. Man kann das kurz als die Annahme der Starrheit der Ionen bezeichnen. Wir lassen im folgenden die Grössen A ohne weiteres weg.

Zur Berechnung der Grössen V dienen nun Formeln, die Madelung[1]) abgeleitet hat. Wir stellen folgendes zusammen: Es sei eine Ebene gegeben, die in quadratischer Anordnung abwechselnd mit positiven und negativen Ladungen e besetzt ist. Der Abstand einer positiven von einer negativen Ladung sei r.

a) Dann ist die Arbeit, die nötig ist, um einen Gitterpunkt von seiner Stelle ins Unendliche zu bringen

$$V' = \frac{1{\cdot}612\, e^2}{r}. \tag{1}$$

Bringt man umgekehrt an eine leere Stelle, wo eigentlich eine positive Ladung sitzen sollte, eine negative, so hat man (1) zu leisten.

b) Sitzt im Abstand r über der Gitterebene z. B. über einem positiven Punkt ein negativer, so ist die Arbeit, die zum Verbringen des letzteren ins Unendliche nötig ist

$$V'' = \frac{0{\cdot}066\, e^2}{r}. \tag{2}$$

Bringt man einen Gitterpunkt in den Abstand r über einen gleich (statt ungleich) geladenen, so hat man ebenfalls (2) zu leisten.

c) Beträgt der Abstand von der Ebene $2r$ statt r, so ist die Arbeit

$$0{\cdot}0005 \frac{e^2}{r}$$

und ist also ebenso wie der Einfluss weiter entfernter Ebenen zu vernachlässigen.

Nun können wir die einzelnen Fälle durchbesprechen.

1. Übergang eines Elektrons im Innern von einem Bromion zum benachbarten Ag-Ion.

---

[1]) E. Madelung, Physik. Zeitschr. **19**, 524 (1918). Die Zahlen stehen auf S. 531, doch ist zu beachten, dass Madelungs $a = 2r$ ist.

Die Arbeit V_1 beim Entfernen des Bromions ins Unendliche setzt sich zusammen aus der Arbeit

V_1' gegen die Anziehung der eigenen Ebene . . . . . . $\frac{1{\cdot}612\,e^2}{r}$

V_1'' „ „ „ „ beiden benachbarten Ebenen $\frac{0{\cdot}132\,e^2}{r}$

$$V_1 = \frac{1{\cdot}744\,e^2}{r}.$$

Die Arbeit V_2 beim Entfernen des Silberions ins Unendliche unterscheidet sich von der eben berechneten dadurch, dass der eine Platz nebenan, von dem wir das Bromion schon entfernt haben, leer ist. Die Arbeit gegen die Anziehung der eigenen Ebene ist also um $\frac{e^2}{r}$ kleiner.

Anziehung der eigenen Ebene . . . . . . $\frac{0{\cdot}612\,e^2}{r}$

„ „ beiden Nachbarebenen . . $\frac{0{\cdot}132\,c^2}{r}$

$$V_2 = \frac{0{\cdot}744\,e^2}{r}.$$

Die Arbeit beim Elektronenübergang im Unendlichen ist $E - J$, die Anlagerungsarbeit der Atome bleibt nach unserer Annahme weg.

Die Gesamtarbeit ist daher

$$E - J + \frac{2{\cdot}488\,e^2}{r^2}.$$

2. Der Elektronenübergang findet in der neutralen Oberfläche vom Bromion zum benachbarten Silberion statt.

Dann sind die Arbeiten, die gegen die Anziehung der eigenen Ebene bei der Entfernung der beiden Ionen zu leisten sind, dieselben wie im eben besprochenen Fall, da in dieser Ebene sich nichts geändert hat. Dagegen gibt es jetzt nicht mehr zwei, sondern nur mehr eine benachbarte anziehende Ebene. Somit wird

$$V_1' = \frac{1{\cdot}612\,e^2}{r} \qquad V_2' = \frac{0{\cdot}612\,e^2}{r}$$

$$V_1'' = \frac{0{\cdot}066\,e^2}{r} \qquad V_2'' = \frac{0{\cdot}066\,e^2}{r}$$

$$V_1 = \frac{1{\cdot}678\,e^2}{r} \qquad V_2 = \frac{0{\cdot}678\,e^2}{r}.$$

Die Gesamtarbeit ist also $E - J + \frac{2{\cdot}356\,e^2}{r}$, um $\frac{0{\cdot}132\,e^2}{r}$, den fehlenden Einfluss der oberen Ebene auf beide Ionen, kleiner als beim Übergang im Innern.

3. Es befinde sich ein Silberion adsorbiert im Abstand r vom abgebenden Bromion.

Die Entfernung des Silberions ins Unendliche erfordert die Arbeit gegen die Anziehung der neutralen Oberfläche, die durch

$$V_1'' = \frac{0{\cdot}066\,e^2}{r},$$

gegeben ist, denn auf Grund unserer Annahme müssen wir auch die Adsorptionsarbeit so berechnen, als ob das Silberion punktförmig wäre.

Bei der Entfernung des Bromions ist jetzt zu berücksichtigen, dass in der Ebene kein Platz vorher leer geworden ist. Wir haben also

$$V_1' = 0 \qquad\qquad V_2' = \frac{1{\cdot}612\,e^2}{r}$$

$$V_1'' = \frac{0{\cdot}066\,e^2}{r} \qquad\qquad V_2'' = \frac{0{\cdot}066\,e^2}{r}$$

$$V_1 = \frac{0{\cdot}066\,e^2}{r} \qquad\qquad V_2 = \frac{1{\cdot}678\,e^2}{r}.$$

Die Summe ist also $E - J + \frac{1{\cdot}744\,e^2}{r}$, um $\frac{0{\cdot}612\,e^2}{r}$ kleiner als im Fall 2, um $\frac{0{\cdot}744\,e^2}{r}$ kleiner als im Fall 1.

Setzt man für r die Gitterabstände im Bromsilber $2{\cdot}89 \cdot 10^{-8}$ cm ein und rechnet für ein Mol, so ist die Energiedifferenz

zwischen dem Fall 1 und 2 15 k cal.
" " " 2 " 3 70 k cal.

Bücherschau.

Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens (biologische Diffusionen) von Dr. Raphael Ed. Liesegang. Zweite vollkommen umgearbeitete Auflage. 39 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922.

Die erste Auflage wurde umkristallisiert, so dass die vorliegende einen geschlosseneren und gedrängteren Eindruck macht. Es blieb sehr wertvolles als konzentrierter Extrakt. Das Ziel blieb, wenn auch zurückhaltend, im Hintergrund: Nachahmenwollen von Lebensvorgängen. Wie Verfasser selbst sagt, sind diese Bestrebungen nicht salonfähig für die Wissenschaft — um so erfreulicher der Mut, darüber zu schreiben. Gegeben wird im ganzen ein kritisches Sammelreferat der eigenen Arbeiten, die ihr Schwergewicht in den Diffusionsvorgängen in kolloiden Medien haben, deren Analogien und Anwendungen im biologischen Geschehen hier erörtert werden.

Eine einleitende Betrachtung über Diffusion gibt unter anderen als Anwendung die Verhinderung der peptischen Verdauung der Magenwand und die Bedeutung des abwechselnden Diffusibel- und Nichtdiffusibelwerdens beim fermentativen Abbau der Eiweisse, Fette usw. und beim chemischen Wiederaufbau. Die Erörterungen der Diffusion mit chemischem Umsatz führen zur Kritik histologischer Methoden, zur Erklärung der Entstehung scheinbar semipermeabler Membranen, die in der Dynamik der Diffusionsvorgänge ihre Erklärung finden, und zur Nachahmung von Ossifikationsherden. Ein ganzes Kapitel ist den Kalkniederschlägen in Gallerten gewidmet, das für die Biologie und Pathologie des Knochenbaues wichtiges ergibt. Physikalisch-chemisch sind an dieser Stelle besonders beachtlich die Betrachtungen über den Säurelösungsvorgang der Knochen, wo die Vernachlässigung des Gallertmediums zu einer falschen Kritik — von einer chemischen Betrachtungsweise her — geführt hatte. Es werden die nach dem Verfasser benannten geschichteten Strukturen betrachtet, die mancherlei biologische Anwendung gefunden haben, auch solche, die Verfasser zurückweisen muss, da sie ihre Erklärung durch äusseren Rhythmus finden. Das Kapitel über Keimwirkung in Gallerten gibt als Anwendung einiges zur Kritik der histologischen Technik der Silberimprägnation der Gewebe. Als letztes Betrachtungen über Assimilation, Dissimilation, Membranwirkungen in ihren Beziehungen zu Diffusionsvorgängen, deren kompliziertes Ineinanderweben die wichtigste Lebensbedingung ergibt, dass kein statisches Gleichgewicht entsteht.

Im ganzen ein problemreiches Buch mit einer Fülle von Phänomenologie kolloid- und physikalisch-chemischer Vorgänge, die auch dem reinen Physikochemiker reichen Stoff zum Nachdenken über das schwierigste Anwendungsfeld seines speziellen Forschungsgebietes gibt. *A. Kuhn.*

Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse von Fr. Fichter. Dritte Auflage. 120 Seiten. F. Enke, Stuttgart 1922.

In dem vorliegenden Anfängerbuche finden sich eine Anzahl von Reaktionen wässeriger Lösungen, Lötrohrreaktionen, Vorschriften zu qualitativen Trennungen, praktischen Handgriffen und theoretischen Erläuterungen zusammengestellt, wie sie für den ersten Unterricht im Laboratorium nützlich erscheinen. Die Verquickung der genannten Dinge scheint aus pädagogischen Gründen gewählt zu sein; sie ist durchaus charakteristisch für das Buch und ferner charakteristisch für die überwiegende Einstellung der Analyse auf die Aufgabe, Salzgemische zu analysieren. Der Referent kennt einen Lehrgang, in dem die Vermittlung der Kenntnisse der wichtigsten Reaktionen auf nassem Wege und ihre Theorie, die Lötrohrprobierkunst und die qualitative Analyse getrennt sind, und die letzte nach Möglichkeit früh der Analyse von natürlichen und technischen Stoffen gewidmet ist. Es ist etwas Schönes um die Individualisierung des Chemieunterrichtes. Fast jeder Laboratoriumsleiter hat seine eigene Auffassung und fast jeder hat ein eigenes Anfängerpraktikum geschrieben. So hat auch das vorliegende bereits seinen Dienst getreulich getan und wird es fernerhin tun. Eine Abwägung der Standpunkte hiesse eine chemische Pädagogik schreiben.

Drei Punkte lassen sich indessen schnell streifen: Das Buch wählt die Reihenfolge: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Schwefelammoniumgruppe, Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppe. In den ersten Gruppen deckt sich der analytische Gesichtspunkt mit dem des periodischen Systems; die anderen konzentrieren aus rein analytischen Gesichtspunkten heraus Elemente, die im System weit entfernt stehen. Die analytische Reihenfolge wird hierbei auf den Kopf gestellt. Das ist nicht nötig, wenn man trennt, d. h. zunächst ein wenig Chemie lernt und dann erst analysiert. — *Al*, *Cr*, *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Ni* und *Co* werden als Schwefelammoniumgruppe zusammengefasst. Warum? Es analysiert sich viel leichter, wenn man erst *Al*, *Cr* und *Fe* als Ammoniakgruppe abtrennt und nur so lässt sich analysieren, wenn man „seltene“ Elemente berücksichtigt. Der Verfasser tut dies nicht und verweist den Chemiker auf Spezialwerke; aber ist nicht *Ti*, *Th*, *Wo*, häufiger und praktisch wichtiger als *Cd*? Und wozu soll der Praktikant umlernen, wenn er jene in die Hände bekommt? — In der vorliegenden Auflage sind die Textseiten mit leeren Seiten durchschossen, die zu Notizen dienen sollen. Das ist für den Praktikanten bequem und unter heutigen Zeitverhältnissen luxuriös. Viel wichtiger scheint es aber, dass vom ersten Tage des praktischen Arbeitens im Laboratorium der Student sich daran gewöhnt, sein Tagebuch zu führen. *W. Biltz.*

Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung von A. Einstein. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 199. Herausgegeben von R. Fürth. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1922. Preis Gz. M. 1.50.

Die Welt kennt Albert Einstein als den Begründer einer Lehre von fundamentaler Bedeutung. Nur dem Physiker und Physikochemiker sind seine älteren Arbeiten mit ihren für die Strahlungstheorie und Thermodynamik hochwichtigen Ergebnissen bekannt. In dem hier vorliegenden Hefte sind die Aufsätze vereinigt, durch welche er die früher als etwas ganz Absonderliches betrachtete Brownsche Phänomen aufklären und die Grundlage einer rationellen Lehre von den Kolloiden schaffen half. Der Herausgeber hat in umfangreichen Anmerkungen die spätere Entwicklung vortrefflich dargestellt.

C. D.

Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe von Dr. The Svedberg. 507 Seiten mit 60 Figuren und 3 Tafeln. Dritte Auflage. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922. Preis geh. M. 240.—.

Diese dritte Auflage ist ein unveränderter Neudruck der zweiten. *C. D.*

Chemie der Pflanzenzelle von V. Grafe. 420 Seiten mit 32 Figuren im Text. Gebr. Bornträger, Berlin 1922.

Nicht etwa eine Chemie der toten Zellbestandteile, sondern eine solche der Prozesse in der lebenden Zelle ist gemeint, also gutenteils eine physikalische Chemie. Biochemien sind modern (Czapek, Euler, Röhmann, Oppenheimer, Löb) — wie Biologien — und in verschiedenster Ausführung und Auffassung für die Bedürfnisse der Botaniker, Zoologen, Mediziner — Chemiker nicht zu vergessen — vorrätig; sie sind natürlich notwendig, die Ergebnisse der regen neueren Forschung auf diesem Gebiet verlangt solche Zusammenstellungen. Dem Verfasser schwebte als Plan ein Lehrbuch der Biochemie vor, in dem der gesamte Stoff kritisch verarbeitet wird, wobei Anschluss an die Ergebnisse der Zoobiochemie, sowie der Zusammenhang mit der organischen und physikalischen Chemie gesucht wird, ohne dabei aber das Moment des Physiologischen über dem rein Chemisch-physikalischen zu übersehen. Er hat nun mit kundiger Hand ein grosses Tatsachenmaterial zu einer kurzen Darstellung verarbeitet, aus der die Bedeutung physikalischer Forschung für Verständnis des Geschehens in der lebenden Zelle scharf hervorspringt. Das vielseitige Anregung bietende Buch orientiert den Leser in grossen Zügen auch über die neuesten Fortschritte der pflanzenchemischen Forschung. Ob man es freilich als „Lehrbuch“ im üblichen Sinne bezeichnen darf, ist eine andere Frage, für den Anfänger, dem die Tatsachen selbst noch nicht bekannt, setzt es recht viel voraus, auch gegen Übersichtlichkeit und Darstellungsweise könnte man vielleicht einige Einwände machen.

Verfasser gliedert seinen Stoff in 5 Hauptabschnitte, erörtert zunächst die chemisch-physikalischen Gesetze des Zellgeschehens und bespricht dann Licht und Wärme als Energiefaktoren (Energieumsatz, Katalyse, Lichtenergie); der 3. und 4. Abschnitt sind der Zellwand und dem Protoplasma gewidmet, der 5. (Dynamische Chemie) behandelt die energetischen Umsetzungen in der Zelle (Gärung, Atmung, Reizbeantwortung, Assimilation). Mit besonderer Liebe sind die kolloidchemischen Verhältnisse geschildert, die Gärungen kommen schlechter weg, man hat fast den Eindruck, als ob es sich nur lohnte, über Alkohol- und zur Not auch noch Buttersäuregärung zu sprechen, alles übrige ist kaum mehr als dem Namen nach erwähnt (etwa 14 Seiten „Alkoholgärung“ gegen 2 Seiten „andere Gärungen“!); die Behandlung nach dieser Seite ist also etwas einseitig, auch fehlen da gelegentlich kleinere Unrichtigkeiten nicht (Pentosen und Glycerin sollen nicht der Milchsäuregärung fähig sein — weshalb denn nicht? —, Brenztraubensäure wird als Muttersubstanz der Essigsäure bei der Essiggärung angegeben (S. 277—278). Dass die Eiweisssynthese kein lichtchemischer Vorgang, bedarf unseres Erachtens kaum langer Erörterungen (S. 86), wie es nun mit den Humussäuren (S. 98) und der Ursache der Brownschen Molekularbewegung (S. 40) steht, dürfte aus der Darstellung nicht jedem verständlich werden; auch scheint es nicht ohne weiteres vereinbar, wenn die Enzyme erst als vom Plasma hervorgebrachte Eiweissstoffe, dann aber als die mit besonderen verankernden Gruppen ausgerüsteten Nahrungsstoffe selbst (S. 178) aufgefasst werden. Dem Wert der geistvollen Verarbeitung des Ganzen, die auch in dem wichtigen und schwierigen Kapitel über die Assimilation treffend hervortritt, geschieht damit kein Abbruch; in der Darstellung würden wir bisweilen präziserer Kürze den Vorzug geben.

Die Literatur der Einzelfragen ist überall im Text genauer nachgewiesen, eine am Schluss des Buches gegebene, zumal für den Anfänger gedachte, nochmalige — auch nur unvollständige — Zusammenstellung (in der Bücher wie Pfeffer, Pflanzenphysiologie; Röhmann, Biochemie; Oppenheimer, desgl.; Green, Enzyme; Tunmann, Pflanzen-Mikrochemie; Euler, Pflanzenchemie u. a. nicht aufgeführt sind) dürfte also wohl entbehrlich sein. *C. Wehmer.*

Chemische Grundbegriffe von Dr. A. Benrath, a. o. Professor an der Universität Bonn. 144 Seiten. Sammlung Göschen 1920.

Der Verfasser behandelt in dem vorliegenden Bändchen der bekannten Sammlung unter den Stichworten Wesen und Wege der Naturforschung, Elementbegriff, Molekularbegriff, chemische Formel, Elektrolytbegriff, Begriff der elektrolytischen Dissoziation, Begriff der chemischen Verwandtschaft sein Thema von einem Standpunkt aus, der ausser durch Mach namentlich durch Vaihinger beeinflusst ist. Da hier nicht der Ort ist, um in eine Diskussion über erkenntnistheoretische Fragen einzutreten, möge zur Charakterisierung der Stellungnahme des Verfassers lediglich folgender in dem Abschnitt über die kinetische Gastheorie sich findender Satz dienen: „Die molekularen Dimensionen, die eine wertvolle Erweiterung der Molekularhypothese darstellen, sind hypothetischer Natur, transzendent, logisch und tatsächlich widerspruchsvoll und daher als Forschungsobjekte von dem Naturforscher zu verwerfen.“ *H. Braune.*

Metallographie in elementarer Darstellung von Dr. R. Ruer, Prof. an der Techn. Hochschule Aachen. Zweite Auflage. 347 Seiten mit 140 Abbildungen und 5 Tafeln. L. Voss, Leipzig 1921.

Das ausgezeichnete Lehrbuch der Metallographie von Ruer dürfte den Lesern dieser Zeitschrift bekannt sein, so dass eine nähere Kennzeichnung seiner Eigenart unnötig erscheint. Die vorliegende zweite Auflage weist gegenüber der ersten im allgemeinen nur geringe Änderungen auf. Zahlreiche Zusätze tragen den Ergebnissen neuerer Arbeiten Rechnung. Dies gilt namentlich von dem Kapitel über das System Eisen—Kohlenstoff, ein Gebiet, für welches eigene Arbeiten des Verfassers wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse gebracht haben. Bei der Besprechung der Modifikationen des Eisens wird ausführlich die Frage nach der Natur der $\alpha \rightarrow \beta$-Umwandlung diskutiert. Der Verfasser hält hier trotz der Ergebnisse von Westgren und Lindh, die bekanntlich gezeigt haben, dass beiden Eisenarten das gleiche raumzentrierte kubische Gitter zukommt, und auch entgegen den Auffassungen von Weiss und von Benediks daran fest, dass es sich um eine wahre Umwandlung handelt. Auch die neuen Forschungen von Tammann über die Einwirkungsgrenzen bei chemischen Reaktionen von Mischkristallen sind berücksichtigt. Vielleicht ergibt sich bei Gelegenheit einer weiteren Auflage die Möglichkeit, dem Buche noch ein Kapitel über das gerade in den letzten Jahren in den Vordergrund des Interesses getretene Problem der Verfestigung der Metalle durch Kaltbearbeitung einzufügen. *H. Braune.*

Bild 1
12·4 prozentiges elektrolytisch hergestelltes Amalgam
(50 fach vergrössert)

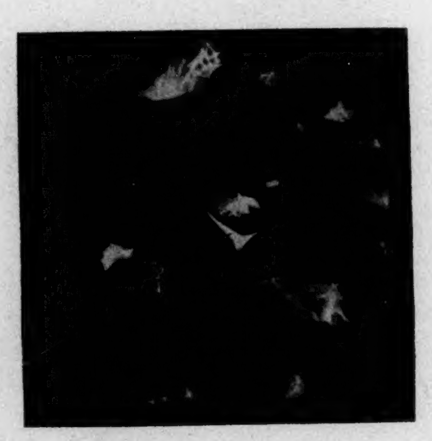


Bild 2
13·6 prozentiges elektrolytisch hergestelltes Amalgam
(100 fach vergrössert)



Bild 3

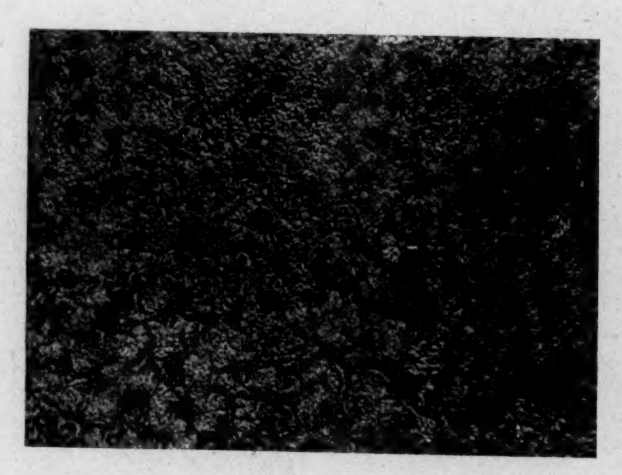
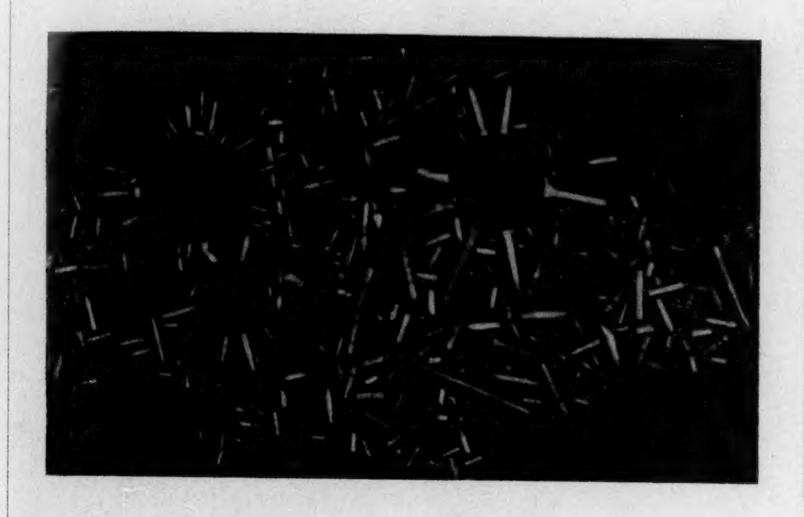
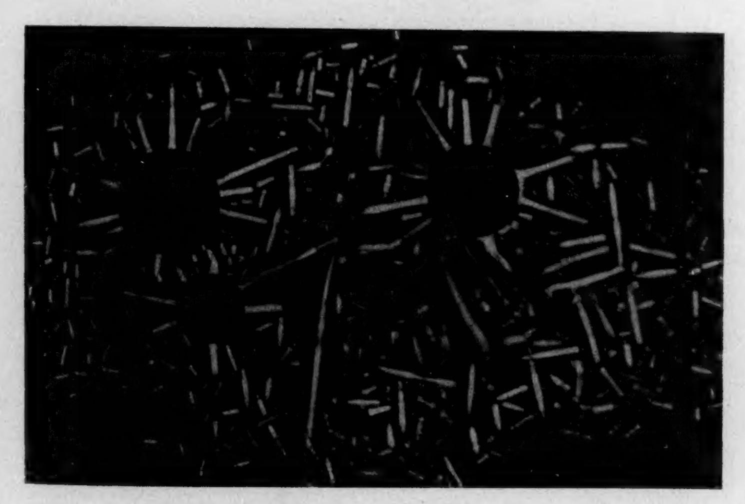


Bild 4



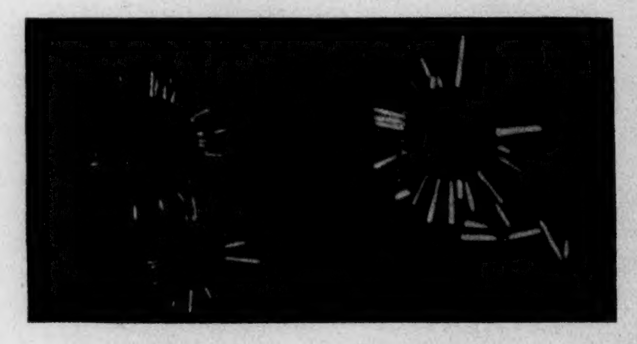




p-Azoxybenzoësäureäthylester; + Nicols; 200fache Vergrösserung; $^1/_{20}$ Sekunde Expositionszeit.

Vorländer.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.





p-Azoxybenzoësäureäthylester; + Nicols; 200fache Vergrösserung; $^1/_{20}$ Sekunde Expositionszeit.